

А. А. БАБУШКИН, П. А. БАЖУЛИН,
Ф. А. КОРОЛЕВ, Л. В. ЛЕВШИН,
В. К. ПРОКОФЬЕВ, А. Р. СТРИГАНОВ.

МЕТОДЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА



ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

А. А. БАБУШКИН, П. А. БАЖУЛИН, Ф. А. КОРОЛЕВ,
Л. В. ЛЕВШИН, В. К. ПРОКОФЬЕВ, А. Р. СТРИГАНОВ

МЕТОДЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Под редакцией проф. В. Л. ЛЕВШИНА

*Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования РСФСР
в качестве учебника для университетов*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Спектральные методы изучения состава вещества и структуры соединений в настоящее время получили широчайшее распространение. При проведении обоих видов исследований пользуются хорошо разработанными теоретически обоснованными методами и применяют сложную спектроскопическую аппаратуру. Для изучения этих методов и применяемой аппаратуры во многих университетах читаются специальные курсы.

Настоящий учебник предназначен прежде всего для студентов университетов, специализирующихся по оптике. Он может быть также использован студентами технических вузов, готовящих специалистов в области оптики и спектроскопии. Учебник составлен на основе специальных курсов, читавшихся на протяжении ряда лет на кафедре оптики физического факультета Московского университета.

В учебнике излагаются методы эмиссионного спектрального анализа атомов и методы молекулярного спектрального анализа по колебательным инфракрасным спектрам и спектрам комбинационного рассеяния, а также по электронным спектрам поглощения. Кроме того, значительное внимание уделено спектральным методам исследования изотопического состава вещества с помощью приборов высокой разрешающей силы, а также методам и применению различных видов люминесцентного анализа.

Каждому разделу курса предпосылаются некоторые теоретические сведения, лежащие в основе рассматриваемых методов анализа. Однако они имеют лишь вспомогательный характер и не соответствуют содержанию теоретических курсов атомной и молекулярной спектроскопии.

В учебнике лишь упоминаются, но не описываются методы радиоспектроскопии и рентгеновского анализа, которые используют весьма специфическую аппаратуру. Не вошли в учебник также оптические, но неспектральные методы исследования веществ (рефрактометрия, поляриметрия и др.).

Сведения о деталях проведения анализов и добавочный материал, служащий для пояснения основного, даны мелким шрифтом. Важнейшие справочные таблицы и спектры даны в приложениях.

Введение и раздел I «Эмиссионный спектральный анализ» (главы 1—4) составлены проф. В. К. Прокофьевым.

Раздел II «Изотопный спектральный анализ» (главы 5—8) составлен проф. Ф. А. Королевым и доктором физико-математических наук А. Р. Стригановым.

В разделе III «Молекулярный анализ по колебательным спектрам»

подраздел «Молекулярный анализ по инфракрасным спектрам поглощения» (главы 9—12) составлен доцентом А. А. Бабушкиным, а подраздел «Молекулярный анализ по спектрам комбинационного рассеяния света» (главы 13—14) — проф. П. А. Бажулиным.

Раздел IV «Молекулярный анализ по электронным спектрам поглощения» (главы 15—17) составлен доцентом А. А. Бабушкиным.

Раздел V «Люминесцентный анализ» (главы 18—21) составлен доцентом Л. В. Левшиным.

Авторы приносят глубокую благодарность проф. И. А. Парфионовичу и проф. А. А. Шишловскому, взявшим на себя труд просмотреть всю рукопись настоящего учебника и сделавшим много ценных замечаний.

Авторы также искренне благодарны сотрудникам кафедры оптики физического факультета МГУ В. В. Лебедевой, Н. И. Резаеву, Б. Д. Рыжикову, Л. А. Игнатевой и старшему научному сотруднику Физического института АН СССР Н. Д. Жевандрову, ознакомившимся с рукописью в целом или с ее отдельными разделами и своими замечаниями способствовавшим устранению многих ее недостатков.

Большую помощь в оформлении рукописи для печати оказали Н. А. Кондионова и другие сотрудники кафедры оптики физического факультета МГУ. Всем им авторы также выражают свою признательность.

Авторы будут благодарны всем лицам, пожелавшим сообщить свои замечания по настоящему учебнику.

В. Л. Левшин

Москва, декабрь 1961 г.

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. ЗАДАЧИ И ЦЕЛИ КУРСА

Определение состава вещества и контроль его чистоты от примесей являются одним из важнейших элементов производства в различных отраслях промышленности и народного хозяйства. Издавна эти задачи решались методами химического («мокрого») анализа, предполагающего переведение пробы в раствор и определение ее состава, пользуясь химическими свойствами элементов или их соединений, входящих в пробу. Бурное развитие различных отраслей народного хозяйства за последние 30—40 лет поставило перед техникой контроля совершенно новые задачи, для решения которых существовавшие методы химического анализа оказались уже недостаточными. Можно назвать некоторые из этих задач: быстрый контроль состава больших партий готовых деталей, которые после контроля идут для сборки изделий, определение состава незначительного включения на поверхности детали, экспрессный контроль (в течение нескольких минут) состава пробы литейного цеха с целью корректировки плавки для получения сплава в пределах заданного состава. Эта последняя задача особенно трудна вследствие сложности современных сплавов, необходимости быстроты анализа при ускоренных металлургических процессах и высокой точности определения.

При разведке полезных ископаемых ранее пробы собирались в поле, а анализ их производился позже в центральных лабораториях, по возвращении геологических партий на базы или в центральные научные учреждения; значительная часть таких проб оказывалась «пустыми». Между тем возможность быстрого проведения анализа тысяч проб непосредственно в поле облегчает работу геологов и значительно ускоряет получение результатов разведки.

Современная атомная техника, используя очень чистые материалы, выдвинула требование значительного повышения чувствительности анализа. Полупроводниковая промышленность еще более требовательна в этом отношении. Промышленность изотопов поставила задачу количественного контроля изотопного состава вещества, когда химические свойства определяемых компонентов практически неразличимы и с помощью химического анализа невозможно обеспечить контроль смесей изотопов.

Чрезвычайно разветвленная химическая промышленность выдвинула много специфических задач: например, контроль синтеза новых соединений, производства витаминов, фармацевтических препаратов, переработки нефти, производства полимеров и др. Практически неисчерпаемое количество новых синтезируемых веществ требует создания универсальных методов контроля состава; отличительной особенностью в этом случае является требование контроля строения молекулы, определения ее структурных элементов.

Невозможно перечислить все новые задачи, выдвигаемые разви-

тием промышленности и разных отраслей народного хозяйства, но из уже отмеченного ясно, что необходимы непрерывное совершенствование существующих методов анализа и создание новых методов.

Наряду с улучшением химических методов стали применяться физические методы анализа и контроля состава вещества: методы спектрального анализа в различных областях спектра, рентгеновского, электронографического, масс-спектроскопического, рефрактометрического, поляризационного, радиоспектроскопического и др. Многие из этих методов уже проверены длительной практикой и получили широкое распространение в промышленности. Особенное значение имеет спектральный анализ, широко применяемый в течение свыше 40 лет; интенсивное развитие он получил за последние 20 лет.

Помимо перечисленных выше важнейших задач техники, спектральный анализ весьма важен также для биофизики, агрофизики, агрохимии, медицины, биологии, сельского хозяйства. При этом ставятся задачи определения ничтожных концентраций микроэлементов, важных для жизни, определения структуры сложных органических соединений, входящих в состав живого организма (клетки), и т. д.

Содержанием настоящего курса является систематическое описание различных типов спектрального анализа и областей их применения. По каждому типу спектрального анализа даются его теоретические основы, описание применяемой аппаратуры, содержание методов и практические приемы их использования.

Цель настоящего курса — дать достаточно полное представление о существе и возможностях спектрального анализа, с тем чтобы изучивший их мог в своей практической деятельности правильно выбрать тот или иной прием для решения конкретных аналитических задач. В курсе не рассматриваются радиоспектроскопические и рентгеновские методы анализа, так как техника их резко отличается от оптических методов; о них даются лишь краткие сведения при общем рассмотрении всех типов спектрального анализа.

§ 2. ПОНЯТИЕ «СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ», КЛАССИФИКАЦИЯ ЕГО ТИПОВ

Под названием *спектральный анализ* мы понимаем физический метод анализа химического состава вещества, основанный на исследовании спектров испускания и поглощения атомов или молекул. Эти спектры определяются свойствами электронных оболочек атомов и молекул, колебаниями атомных ядер в молекулах и вращением молекул, а также воздействием массы и структуры атомных ядер на положение энергетических уровней; кроме того они зависят от взаимодействия атомов и молекул с окружающей средой. В соответствии с этим спектральный анализ использует широкий интервал длин волн — от рентгеновых до микрорadioволн. В спектральный анализ не входят масс-спектроскопические методы анализа, как не относящиеся к области использования электромагнитных колебаний.

Наша задача ограничивается пределами оптических спектров. Однако и эта область достаточно широка, она охватывает вакуумную область ультрафиолетовых излучений, ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области спектра. В практике современный спектральный анализ использует излучения с длиной волны примерно от 0,15 до 40—50 μ .

Следует отметить, что часто употребляется термин *спектроскопический анализ*, который иногда считают равноценным термину

спектральный анализ. Под спектрохимическим анализом следует понимать такой тип спектрального анализа, когда применяется предварительная химическая подготовка пробы, например удаление мешающих элементов или повышение концентрации определяемой примеси.

Различные типы спектрального анализа следует рассматривать с трех точек зрения.

1. По решаемым задачам:

- 1) *элементный*, когда устанавливается состав пробы по элементам;
- 2) *изотопный*, когда устанавливается состав пробы по изотопам;
- 3) *молекулярный*, когда устанавливается молекулярный состав пробы;
- 4) *структурный*, когда устанавливаются все или основные структурные составляющие молекулярного соединения.

2. По применяемым методам:

1) *эмиссионный*, использующий спектры излучения, главным образом атомов. Однако возможен эмиссионный анализ и молекулярного состава, например в случае определения состава радикалов в пламенах и газовом разряде. Особым случаем эмиссионного анализа является люминесцентный анализ (см. ниже);

2) *абсорбционный*, использующий спектры поглощения, главным образом молекул и их структурных частей; возможен анализ по спектрам поглощения атомов;

3) *комбинационный*, использующий спектры комбинационного рассеяния твердых, жидких и газообразных проб, возбуждаемые монохроматическим излучением, обычно — светом отдельных линий ртутной лампы;

4) *люминесцентный*, использующий спектры люминесценции вещества, возбуждаемые главным образом ультрафиолетовым излучением или катодными лучами;

5) *рентгеновский*, использующий а) рентгеновские спектры атомов, получающиеся при переходах внутренних электронов в атомах, б) дифракцию рентгеновых лучей при прохождении их через исследуемый объект для изучения структуры вещества;

6) *радиоспектроскопический*, использующий спектры поглощения молекул в микроволновом участке спектра с длинами волн больше 1 мм.

3. По характеру получаемых результатов:

1) *качественный*, когда в результате анализа определяется состав без указания на количественное соотношение компонентов или дается оценка — много, мало, очень мало, следы;

2) *полуколичественный*, или грубоколичественный, или приближенный. В этом случае результат выдается в виде оценки содержания компонентов в некоторых более или менее узких интервалах концентраций в зависимости от применяемого метода приближенной количественной оценки. Этот метод благодаря его быстрой нашел широкое применение при решении задач, не требующих точного количественного определения, например при сортировке металла, при оценке содержания геологических проб при поисках полезных ископаемых;

3) *количественный*, при котором выдается точное количественное содержание определяемых элементов или соединений в пробе.

Все эти типы анализа, за исключением качественных, используют упрощенные или точные методы фотометрирования спектров.

По способу регистрации спектров различаются следующие методы.

1. *Визуальные* при наблюдении спектров в видимой области с помощью простых или специализированных спектроскопов (стилоскоп, стилومتر). В ультрафиолетовой области возможно наблюдение сравнительно ярких спектров с помощью флуоресцирующих экранов, располагаемых вместо фотографической пластинки в кварцевых спектрографах. Применение электронно-оптических преобразователей позволяет визуально наблюдать спектры в ультрафиолетовой и ближней инфракрасной областях (до 12 000 Å).

2. *Фотографические*, использующие фотографическую пластинку или пленку для регистрации спектров с последующей обработкой.

3. *Фотоэлектрические* для ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областей, использующие фотоэлементы разных типов, фотоумножители и фотосопротивления (инфракрасная область). Фотоэлектрические методы иногда называются методами прямого анализа, т. е. анализа без посредства фотографической пластинки.

4. *Термоэлектрические* для инфракрасной области, в том числе далекой, с использованием термоэлементов, болометров и других типов термоэлектрических приемников.

При количественных исследованиях в случаях 1, 3, 4 используют спектральные приборы двух типов: а) спектрометры, позволяющие непосредственно определять положение (длины волн) спектральных линий и полос поглощения в спектре и по ним производить анализ; б) спектрофотометры, дающие регистрацию не только длин волн, но и интенсивностей соответствующих им участков спектров в шкале процентов пропускания или оптических плотностей, т. е. величин, связанных как с природой, так и с концентрациями компонентов исследуемых объектов.

Рассмотренные выше типы спектрального анализа имеют ряд общих черт, поскольку все они используют спектры атомов или молекул как средство для проведения анализа. Действительно, во всех случаях необходимо в первую очередь получить спектр пробы, затем расшифровать этот спектр по таблицам или атласам спектров, т. е. найти в этом спектре линии или полосы, характерные для определяемых атомов, молекул или структурных элементов молекул. Этим ограничивается качественный анализ. Для получения количественной величины концентрации надо, кроме того, определить интенсивность этих характерных линий или полос (фотометрировать спектр), затем определить величину концентрации, используя зависимость между концентрацией и интенсивностью линий или полос. Зависимость эта должна быть получена либо на основании теоретических соображений, либо эмпирическим путем в виде аналитической кривой, построенной на основе набора проб с заданными концентрациями (эталоны).

§ 3. ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ИЗОТОПНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Элементный и изотопный спектральный анализ предполагает качественное и количественное определения элементного и изотопного состава пробы по спектрам испускания, расположенным в диапазоне от ближней инфракрасной до рентгеновской области. Иногда для этих целей применяются и молекулярные спектры испускания или поглощения. Примером может служить определение водорода, азота и кислорода в газовых смесях, которое может проводиться по молекулярным спектрам двухатомных молекул H_2 , N_2 , O_2 . Точно так же изотопный

анализ элементов средней части периодической таблицы выгодно вести по электронно-колебательным молекулярным спектрам, в которых изотопическое смещение достаточно велико и доступно наблюдению с помощью обычных спектральных приборов с большой дисперсией.

Эмиссионный спектральный анализ по спектрам испускания

Этот вид анализа предполагает сжигание некоторого количества пробы в газовом пламени, электрической дуге постоянного или переменного тока, электрической высоковольтной искре. При этом проба испаряется, молекулярные соединения обычно диссоциируют на атомы, которые возбуждаются и дают свечение. В некоторых случаях используются спектры промежуточных молекулярных соединений и радикалов, свечение которых легко обнаруживается. В последнее время все большее применение находит низковольтный электрический импульсный разряд батареи конденсаторов емкостью до нескольких тысяч микрофард. Можно различать следующие виды эмиссионного спектрального анализа.

Визуальный анализ. Оценка качественного и количественного содержания компонентов в этом случае производится при наблюдении спектра глазом в видимой области или при помощи различных видов преобразователей невидимого излучения в видимое. В последнем случае предполагается использование флуоресцирующих экранов для наблюдения ультрафиолетовых спектров; экраны размещаются в плоскости спектра спектрографов. Возможно использование электронно-оптических преобразователей (ЭОП) для наблюдения как ультрафиолетового, так и ближнего инфракрасного участка спектра. Непосредственные визуальные наблюдения спектра широко применяются на практике (стилоскоп — для полуколичественного анализа и сортировки сплавов и стилومتر — для точного количественного анализа).

Фотографический анализ. Спектр фотографируется на фотопластинку или пленку, которая затем для качественного определения состава пробы рассматривается при помощи спектропроектора. Для количественного анализа спектр фотометрируется при помощи микрофотометров и полученные данные обрабатываются приемами фотографического фотометрирования. Связь с концентрациями устанавливается градуировкой при помощи специальной системы эталонов.

Визуальные методы не требуют затрат большого количества времени на проведение анализа; фотографические методы, наоборот, в принципе требуют значительного времени. В самом деле, после фотографирования спектра пластинку следует проявить, отфиксировать, промыть, высушить (есть способы фотометрирования мокрой пластинки), профотометрировать на микрофотометре, по полученным данным рассчитать концентрацию. Однако в настоящее время в практику широко вошли экспрессные методы анализа со скоростной обработкой пластинок и с использованием графических способов расчета концентрации. Такие экспрессные методы с успехом применяются для контроля плавки металла в литейных цехах и дают результаты анализа через 15—20 минут после получения пробы в зависимости от сложности анализируемого сплава.

Фотоэлектрический анализ. При фотоэлектрическом анализе определение содержания производится сравнением фототоков от двух приемников, освещаемых отдельными спектральными линиями аналитической пары. По ним сразу выдается результат анализа в виде указания на шкале измерительного прибора или в виде цифровой записи на

ленте пишущего или печатающего прибора. Фотоэлектрические методы анализа обладают двумя существенными преимуществами перед фотографическими: во-первых, уменьшаются затраты времени на анализ; во-вторых, значительно снижаются погрешности анализа, так как исключается промежуточное звено — фотографическая пластинка, являющаяся источником значительных погрешностей.

Рентгеновский спектральный анализ. Излучение рентгеновских лучей пробой происходит в рентгеновской трубке в высоком вакууме под действием бомбардировки пробы заряженными частицами (электронами или ионами) или под воздействием освещения рентгеновским излучением другого источника (рентгеновский флуоресцентный анализ). Последний метод обладает значительными преимуществами: он проще и менее продолжителен. Излучение, идущее от пробы, разлагается в спектр в специальном рентгеновском спектрографе и фотографируется на пленку. Рентгеновский спектральный анализ может быть как качественным, так и количественным.

Рентгеновский спектральный анализ обладает важным преимуществом перед оптическим анализом: рентгеновские спектры содержат немного линий, в то время как оптические спектры многих элементов весьма сложны, содержат многие тысячи линий (например, спектры атомов редких земель и др.). Поэтому рентгеновский спектральный анализ особенно выгодно применять для анализа смесей редкоземельных элементов, при решении различных геохимических вопросов и при анализе минерального сырья и продуктов его переработки на содержание редких и рассеянных элементов. Однако рентгеновский спектральный анализ обладает и существенными недостатками: невысокой чувствительностью, приводящей к невозможности определения малой концентрации в пробе, сложностью аппаратуры и значительной длительностью.

Аппаратура для рентгеновского спектрального анализа довольно сложна; необходимость высокого вакуума в рентгеновской трубке, где размещается проба, требует затрат времени на откачку всей аппаратуры. Однако техника рентгеновского спектрального анализа непрерывно совершенствуется, разрабатываются различные приспособления, облегчающие и ускоряющие процесс работы с приборами. Существенным усовершенствованием является использование фотоэлектрических и ионизационных приемников, исключающих фотографирование спектра и последующую обработку пленки. В настоящее время, как и при оптических методах анализа, начинают использовать приборы *прямого отсчета*. При работе с этими приборами оператор должен только подготовить пробу и ввести ее в рентгеновскую трубку. Анализ выдается или в виде записи, или путем отсчета на стрелочном приборе.

Изотопный спектральный анализ. Задача изотопного анализа состоит в определении изотопного состава данного элемента в пробе. Для исследования изотопного состава применяется ряд методов, которые основаны либо непосредственно на разнице в атомных весах изотопов (масс-спектрометрический метод), либо на различии других физических свойств изотопов. К таким методам относятся денситометрический метод, основанный на измерении плотности, рефрактометрический метод анализа воды по показателю преломления, анализ газов по изменению теплопроводности, методы анализа по радиоактивным свойствам облученных изотопов и спектральные методы по атомным и молекулярным спектрам.

Масс-спектрометрический метод использует различие отклонений положительно заряженных ионов изотопов разных масс в электриче-

ском и магнитном поле. Этот метод наиболее универсален. При помощи масс-спектрометрического метода были получены все основные данные по изотопному составу естественных элементов, он с успехом используется для анализа разделенных и обогащенных продуктов. Все остальные методы менее универсальны и в ряде случаев обладают меньшей точностью. Однако важным преимуществом некоторых из этих методов перед масс-спектрометрическим является значительно большая доступность аппаратуры, которая необходима для их постановки, а также простота самих методов, в ряде случаев не требующих высокой подготовки от исполнителя.

В нашем курсе рассматриваются спектральные методы изотопного анализа по атомным и по молекулярным спектрам. Основное внимание будет сосредоточено на методах изотопного спектрального анализа по атомным спектрам испускания, поскольку эти методы нашли большое практическое применение.

Абсорбционный элементный спектральный анализ

Этот вид анализа развит сравнительно мало, однако его использование для решения некоторых практических задач вполне реально.

В области оптических спектров возможно использование атомных спектров поглощения для проведения качественного и количественного анализа. В этом случае пробу необходимо целиком перевести в парообразное состояние в некотором объеме (кювете с кварцевыми окнами). Через кювету надо пропустить свет от источника сплошного излучения и наблюдать на фоне сплошного спектра спектр поглощения. Вместо сплошных спектров можно использовать линейчатые спектры испускания с линиями определяемых элементов, пропуская этот свет через кювету с парами; по ослаблению интенсивности отдельных спектральных линий можно судить о содержании элементов в пробе. Основная трудность этого метода состоит в том, что необходимо испарить всю пробу и имеющиеся в пробе химические соединения разложить на атомы. Необходима уверенность в том, что такое испарение и разложение произошло в полной мере. Сравнительно просто это обеспечивается для легколетучих металлов и соединений, очень трудно для минералов и руд, часто содержащих стойкие химические соединения. В связи с этими трудностями в настоящее время имеются лишь отдельные попытки применения абсорбционного метода для элементного анализа.

Значительно проще условия применения спектров поглощения при рентгеновском спектральном анализе. Ввиду того что излучение и поглощение рентгеновских лучей определяются внутренними электронами атома, нет необходимости предварительно разрушать химические соединения в пробе; тип соединений практически не влияет на характер рентгеновского спектра поглощения. Однако этот метод обладает невысокой чувствительностью; чувствительность несколько повышается при определении элементов, поглощательная способность которых значительно отличается от поглощательной способности атомов остальных элементов, находящихся в пробе, например при определении тяжелых элементов среди легких.

§ 4. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Молекулярный спектральный анализ предполагает качественное и количественное определение молекулярного состава пробы по молекулярным спектрам поглощения и испускания. Эти методы применяются

для промышленного контроля молекулярного состава проб, например при производстве витаминов, красителей, бензинов и т. д.

Молекулярные спектры очень сложны, так как возможны различные электронные переходы в молекулах (*электронные спектры*), колебательные переходы с изменением колебательных состояний ядер атомов, входящих в состав молекулы (*колебательный спектр*), и изменения вращательных состояний молекулы (*вращательный спектр*). Эти спектры расположены в различных областях длин волн (частот). Электронные спектры, усложняющиеся колебательной и вращательной структурой, представляют собой систему характерных полос (иногда такой спектр называют линейчато-полосатым), которые располагаются от вакуумной ультрафиолетовой ($\sim 1000 \text{ \AA}$) до ближней инфракрасной области ($\sim 12\,000 \text{ \AA}$) (в волновых числах от 10^5 до $8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ *) Колебательные спектры, сопровождающиеся вращательной структурой, расположены в ближней инфракрасной части спектра от $1,2$ до 40 м (от $8 \cdot 10^3$ до 250 см^{-1}). Вращательные спектры расположены в более далекой инфракрасной части спектра и измерение их оптическими (термоэлектрическими) средствами возможно до $\sim 1,5 \text{ мм}$ (т. е. от 250 до 6 см^{-1}). Вращательные спектры заходят в микроволновую область, изучаемую средствами радиоспектроскопии.

В соответствии с техническими средствами, используемыми при проведении молекулярного спектрального анализа, различаются следующие типы молекулярного анализа.

Абсорбционный анализ по спектрам поглощения

При проведении такого типа анализа проба берется в газообразном, жидком или твердом состоянии, помещается между источником сплошного спектра (лампа накаливания для видимой области спектра, водородная или криптоновая лампа для ультрафиолетовой области, раскаленный штифт для инфракрасной области) и спектральным прибором. Спектр поглощения анализируется при помощи спектрометра (спектрографа) или спектрофотометра.

В соответствии со способами регистрации спектра поглощения и используемыми областями спектра различаются следующие методы абсорбционного молекулярного спектрального анализа.

Визуальный, когда наблюдение спектра поглощения при качественном анализе производится в видимой области при помощи простейших спектроскопов прямого зрения с пробирками или небольшими кюветами для растворов, помещаемых непосредственно перед щелью. В качестве источника света, пропускаемого через исследуемое вещество, используется лампа накаливания или дневной солнечный свет. Для количественного анализа проводится точное измерение ослабления световых лучей определенной длины волны при прохождении их через исследуемое вещество. Эта задача решается визуальным спектрофотометрированием при помощи спектрофотометров с поляриза-

* Длина волны, выраженная в ангстремах, соответствующая разности энергий в 1 эв , равна $12\,398 \text{ \AA}$. Энергетической характеристикой спектроскопических величин обычно служит волновое число, равное величине, обратной длине волны, выраженной в сантиметрах: $1 \text{ эв} = 8066 \text{ см}^{-1}$.

Ввиду того что частота ν электромагнитного излучения связана с длиной волны λ и скоростью света c соотношением $\nu = c/\lambda$, принято выражать частоту в волновых числах, т. е. в см^{-1} . Если обозначить через λ длину волны в μ , то волновое число равно

$$\nu \text{ см}^{-1} = \frac{10^4}{\lambda}.$$

ционными или другими типами фотометрических приспособлений. Использование флуоресцирующих экранов, светящихся под действием ультрафиолетовых лучей, прошедших через исследуемое вещество, позволяет производить визуальный анализ и в ультрафиолетовой области. Для визуального определения интенсивности свечения очень слабых источников, в частности флуоресцирующих экранов, иногда применяется метод порога зрительного ощущения. С помощью перемещения нейтрального оптического клина, поставленного перед глазом наблюдателя, яркость свечения ослабляется до порога чувствительности глаза, т. е. исчезновения свечения. Фиксируются два положения клина: первое, соответствующее ослаблению до порога яркости флуоресценции экрана при падении на него неослабленного пучка света, второе — при падении на экран того же пучка, но ослабленного при прохождении через исследуемый слой вещества. Разность этих положений клина, помноженная на константу клина, дает значение оптической плотности слоя препарата.

Фотографическая спектрофотометрия применяется сравнительно редко. Спектр поглощения раствора или паров в видимой или ультрафиолетовой области фотографируется при помощи спектрографа. Для фотометрирования либо получают спектры при помощи специальных приспособлений (раздвоителей пучков света), дающих на пластинке один под другим спектры источника с заданным ослаблением и поглощением пробы, либо используют технику фотографического фотометрирования.

Фотоэлектрическая спектрофотометрия в настоящее время является основным типом абсорбционного молекулярного анализа, применяемым в исследовательских и промышленных лабораториях. В спектральном приборе (монохроматоре) за выходной щелью располагается фотоэлектрический приемник излучения. Перед входной щелью ставится кювета с пробой. На приемник последовательно падает свет от источника сплошного спектра без пробы и свет, прошедший пробу. Фототок усиливается, и с измерительного прибора можно снимать значения оптической плотности образца (нерегистрирующие спектрофотометры). Регистрирующие спектрофотометры автоматически записывают кривую пропускания или оптической плотности.

Надо отметить, что для многих целей технического анализа при массовом контроле однотипных проб возможно применение упрощенных спектрофотометров, где выделение спектральной области производится интерференционными светофильтрами или фокальным монохроматором.

Фотоэлектрическая спектрофотометрия позволяет решать задачу непрерывного автоматического контроля производства красителей, витаминов и других материалов по ходу технологического процесса. Для этой цели на заранее выбранном этапе технологического процесса производится спектрофотометрирование при помощи фотоэлектрических спектрофотометров, показания которых можно передать на диспетчерский пункт завода для регулировки технологического процесса. Показания спектрофотометра можно связать с системой автоматического управления процессом.

Спектрофотометрия в инфракрасной области спектра (от 1 до 40—50 μ). Анализ проводится по колебательно-вращательным спектрам, которые при решении многих задач характернее электронных в видимой и ультрафиолетовой областях, чем определяется широкое распространение этого вида молекулярного спектрального анализа. Техническими средствами являются регистрирующие спектрометры и спек-

трофотометры. Для проведения анализа необходимо знать спектр определяемого соединения; в этом, однако, заключается специфическая трудность анализа в инфракрасной области, так как для молекулярных соединений, число которых необозримо, составление исчерпывающих спектральных таблиц практически неосуществимо. В целях развития молекулярного спектрального анализа в настоящее время ведется регулярная работа по накоплению и систематизации данных по инфракрасным спектрам поглощения для различных химических соединений.

Применение радиоспектроскопии. Аналитические приложения методов радиоспектроскопии начали развиваться в последнее время и являются весьма перспективными. Радиоспектроскопия является, по существу, продолжением инфракрасной спектроскопии в область еще

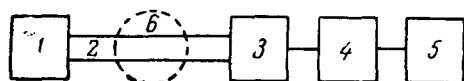


Рис. 1. Принципиальная схема радиоспектроскопа:

1 — генератор высокочастотного излучения; 2 — поглощающая ячейка; 3 — приемник излучения; 4 — усилитель; 5 — регистрирующий прибор; 6 — магнитное поле

более длинных волн. Так называемая микроволновая газовая радиоспектроскопия имеет дело с изучением вращательных спектров поглощения газов (или паров) в области длин волн от 1,5 до 300 мм и переходов между уровнями магнитной тонкой структуры вращательных состояний парамагнитных молекул и простейших радикалов, обладающих дипольными моментами.

Эти переходы происходят под действием высокочастотного поля проходящей через газ высокочастотной электромагнитной волны.

Принципиальная очень упрощенная схема прибора может быть представлена в следующем виде (рис. 1). Генератор высокочастотных колебаний (отражательный клистрон и др.) (1) посылает лучи в поглощающую ячейку (волновод) (2), наполненную исследуемым газом при небольшом давлении порядка сотых долей миллиметра ртутного столба. Прошедший через газ луч принимается кристаллическим детектором (3) и усиливается (4); полученный сигнал подается на самописец, гальванометр или осциллограф (5).

Если поглощающую ячейку с газом поместить в магнитное поле (6), то при соответствующей величине магнитного поля и частоте падающего излучения можно наблюдать переходы в зеемановских компонентах магнитного расщепления вращательных полос — так называемый электронный парамагнитный резонанс. Этот метод в аналитической практике получил наибольшее распространение.

Использование области более длинных радиоволн (до сотен метров) позволяет наблюдать переходы, связанные с различной ориентацией и различными свойствами ядер атомов, входящих в молекулу. При наличии магнитного поля для парамагнитных ядер наблюдается ядерный парамагнитный резонанс.

Следует указать, что применение методов радиоспектроскопии позволяет пользоваться при анализе очень малыми количествами вещества (низкое давление в поглощающей ячейке), так как эти методы обладают высокой чувствительностью; например, возможно обнаружение $5 \cdot 10^{12}$ молекул соединения OCS (абсолютное количество 10^{-9} г). Ширина полос поглощения значительно уже, чем в инфракрасной области, поэтому разрешающая способность методов радиоспектроскопии значительно выше. Если в инфракрасной области спектра на участке длин волн от 2 до 20 м можно различить около 3000 отдельных полос

поглощения, то в области микроволновой радиоспектроскопии на участке от 1,5 до 300 мм возможно различение до 10^6 отдельных полос поглощения.

Эмиссионный молекулярный спектральный анализ

Широко используются два типа анализа: комбинационный и люминесцентный.

Анализ по спектрам комбинационного рассеяния (комбинационный). Исследуемое вещество в жидком виде или в виде раствора помещается в специальной стеклянной кювете и освещается светом сильных ртутных ламп. Возникающее в веществе комбинационное свечение анализируется при помощи светосильного спектрального прибора.

Спектр комбинационного рассеяния обычно наблюдается от голубой (4358 Å), иногда зеленой (5461 Å) и редко от желтых линий (5770/5790 Å) ртутного спектра. Зеленая и желтая линии используются главным образом для анализа проб, которые сильно рассеивают свет (мутные жидкости, твердые порошки).

Положение комбинационных линий относительно возбуждающей ртутной линии, их интенсивности, полуширины и степень поляризации характеризуют спектр комбинационного рассеяния данной молекулы. По таким спектрам можно проводить качественный и количественный анализы молекулярных соединений, если из ранее проведенных опытов их комбинационные спектры известны. Вследствие многочисленности химических соединений таблицы их спектров не могут быть исчерпывающими и должны непрерывно пополняться.

В связи с малой интенсивностью линий комбинационного рассеяния для их получения используются светосильные спектрографы. Однако и в этом случае для получения достаточно четких спектров необходимы длительные экспозиции. В последнее время стала развиваться фотоэлектрическая методика регистрации спектров комбинационного рассеяния. В этом случае излучение принимается светосильным монохроматором, за выходной щелью которого расположен фотоумножитель; фототок после усиления регистрируется самописцем. При записи спектр перемещается по выходной щели монохроматора при помощи вращения диспергирующей системы (принцип сканирования спектра). Сочетание светосильных монохроматоров с ФЭУ, обладающими большой чувствительностью, позволяет быстро записывать слабые спектры комбинационного рассеяния вместо нескольких часов экспозиции при фотографировании.

Люминесцентный анализ основан на исследовании излучения флуоресценции и фосфоресценции главным образом твердых и жидких проб при воздействии на них ультрафиолетового или корпускулярного излучения. Особенно широкое распространение получил анализ на основе наблюдения фотофлуоресценции. В этом случае проба освещается ультрафиолетовым излучением ртутной лампы через черное увиолевое стекло; этот фильтр пропускает невидимое излучение яркой ртутной линии 3650 Å и других близлежащих линий и устраняет видимый свет лампы. Под действием ультрафиолетовых лучей проба или ее отдельные части (в случае неоднородных проб, например, минералов, порошков) начинают светиться характерным светом. Цвет этого свечения и его интенсивность являются аналитическими признаками, позволяющими производить качественный и количественный анализы. В ряде случаев применяется спектральное разложение свечения флуоресценции; суждение о составе и концентрации делается на основе изучения спектрального состава излучения.

Явление флуоресценции характеризуется следующими свойствами, определяющими его аналитические возможности. Под действием коротковолнового излучения возбуждаются электронные оболочки люминесцентных молекул, присутствующих в веществе пробы; необходимо поэтому, чтобы возбуждающее излучение находилось внутри полосы поглощения исследуемых молекул. Возбужденные молекулы начинают излучать свет, максимум спектра которого сдвинут в сторону длинных волн по отношению к максимуму спектра поглощения; вследствие этого обычно длины волн спектра люминесценции больше, чем длина волны возбуждающего света.

Однако часть энергии, поглощенной молекулами вещества, при некоторых условиях может до излучения распределиться по другим степеням свободы молекул, при этом происходит тушение флуоресценции. Оно связано как со свойствами самого люминесцентного вещества, так и со свойствами растворителя и особенно сильно развивается при больших концентрациях люминесцентного вещества в растворе (*концентрационное тушение*).

Люминесцентный анализ по спектрам флуоресценции обладает исключительно высокой чувствительностью: например, атомы урана обнаруживаются в ничтожных концентрациях до 10^{-8} — $10^{-6}\%$, в то время как эмиссионный элементный анализ обнаруживает только 10^{-4} — $10^{-3}\%$. Однако столь высокая чувствительность люминесцентного анализа приводит к серьезным трудностям: достаточно незначительной примеси постороннего вещества, также способного люминесцировать, чтобы его свечение обнаруживалось в наблюдаемом спектре и искажало результаты визуального определения, когда анализ проводится без спектрального разложения.

Люминесцентный анализ находит широкое применение в пищевой промышленности (контроль свежести продуктов), в сельском хозяйстве (контроль всхожести семян), в биологии и медицине (различение здоровых тканей от больных, обнаружение бактерий), в заводских лабораториях (для обнаружения пороков и трещин в металлических деталях) и т. п. Большое преимущество такого метода анализа в его простоте, скорости и несложности применяемой аппаратуры, особенно для случая качественного анализа.

В заключение необходимо отметить, что эмиссионные молекулярные спектры успешно применяются для обнаружения промежуточных соединений (радикалов) в пламенах, газоразрядной плазме и газах, нагретых до высоких температур. Такие двухатомные молекулы, как OH, CN, CH, NO, C₂ и др., излучают в видимой и ультрафиолетовой областях весьма характерные электронно-колебательные спектры, которые чрезвычайно легко поддаются интерпретации и количественному измерению. Спектрами излучения радикалов пользуются для качественного их обнаружения и примерной количественной оценки. Вполне возможно использование для этой цели также и спектров поглощения радикалов в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, а также инфракрасных спектров поглощения (колебательные спектры) и вращательных спектров поглощения в микроволновой области спектра.

§ 5. АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Определение структуры молекул сложных соединений, наличия в них отдельных групп атомов и взаимного расположения этих групп является одной из важных задач молекулярного спектрального ана-

лиза. Известно, что физико-химические методы не всегда с достаточной полнотой могут решить эту задачу. Спектральный анализ дает дополнительные сведения о структуре молекулы, что очень важно, в частности, при контроле синтеза химических соединений.

Сущность метода заключается в использовании специфического взаимодействия между падающим на молекулу светом и отдельными частями молекулы. Кванты света воздействуют, по существу, на всю молекулу, однако не все части молекулы одинаково отзываются на это воздействие. Отдельные части молекулы отличаются друг от друга силой связи и массой входящих в них атомов; они также различным образом связаны между собой. Поэтому какая-то часть молекулы (группа атомов, связь) отвечает на данное воздействие с большей интенсивностью, другие участвуют весьма слабо, и в спектре поглощения молекулы или комбинационного рассеяния наблюдаются частоты, характерные для определенных групп атомов.

Структурный анализ производится на основе наблюдения и регистрации спектров поглощения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра (включая микрорадиоволновую), а также спектров комбинационного рассеяния и люминесценции. Рассмотрим особенности, которые отличают этот метод анализа от других.

Структурный анализ в ультрафиолетовой и видимой областях спектра

При поглощении видимого или ультрафиолетового света сложная молекула либо переходит в возбужденное состояние, либо разрушается в результате ионизации или диссоциации.

При возбуждении молекулы в спектре поглощения обнаруживаются характерные более или менее широкие полосы поглощения, которые всегда связаны с кратными связями атомов в молекуле. Группы атомов в молекуле, расположенные около кратной связи, определяющие характерную полосу поглощения в спектре, называются *хромофорами*; в видимой области спектра они определяют цвет химического соединения (например, в красителях), откуда и появилось это название. Для примера приведем положение полос поглощения некоторых хромофорных групп: карбонильная ($C=O$) связь характеризуется полосой поглощения около 2800 Å; этиленовая ($C=C$) — около 1900 Å; бензольное кольцо — около 2650 Å; группа $N=N$ — около 3700 Å; группа $N=O$ — около 6600 Å.

В сложных молекулах могут находиться несколько хромофорных групп вместе с другими атомами или группами атомов (атомы водорода, галоидов, метильные группы и др.). Расположение хромофорных групп друг относительно друга и по отношению к окружающим их атомам проявляется в спектре поглощения.

Алифатическая группа ($-CH_2-$), находящаяся между двумя хромофорными, не влияет на спектр хромофоров, поглощение этих хромофоров аддитивно.

При введении заместителя в хромофорную группу в виде, например, атомов галоидов или других, максимум полосы поглощения смещается в длинноволновую сторону, и тем сильнее, чем выше его атомный вес; смещение зависит также и от других свойств заместителя, определяемых его химическим составом. Загрязнение растворителя анализируемых веществ бензолом, кетонами, альдегидами приводит к заметным искажениям спектра поглощения. Поэтому следует очень внимательно относиться к чистоте растворителя.

Растворители имеют свой спектр поглощения; чтобы этот спектр не влиял на изучаемый спектр, берется обычно такой растворитель, собственный спектр поглощения которого лежит возможно далеко в коротковолновой области. Часто в качестве растворителей применяются соединения с насыщенными связями: метиловый и этиловый спирты, гексан и др. С этими растворителями возможно работать до 2000—2200 Å.

Если нет химического взаимодействия между растворителем и исследуемым веществом, спектры поглощения аддитивны. Это обстоятельство позволяет исключать наложение спектра растворителя и растворенного вещества. Раствор и растворитель помещаются в отдельные одинаковой толщины кюветы и вводятся попеременно перед щелью спектрофотометра. Однако физическое взаимодействие растворителя и растворенного вещества всегда имеет место. Поэтому спектры одного и того же вещества в разных растворителях несколько отличаются по положению, а иногда и по форме.

Вещества, поглощающие свет в ультрафиолетовой области, часто флуоресцируют под действием падающего на них излучения. Если кювета с таким веществом стоит перед щелью спектрографа, то на пластинке может появиться и спектр флуоресценции, который приведет к погрешностям при получении кривой поглощения. При использовании фотоэлектрических методов флуоресценция образца может привести к погрешностям, когда раствор или проба находится за выходной щелью монохроматора; спектрально неразложенное свечение флуоресценции будет восприниматься фотоэлектрическим приемником и искажать наблюдения; ошибки могут быть особенно велики в случае больших поглощений для образцов с малой пропускаемостью.

При спектральном анализе структуры молекул с помощью изучения поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях необходимо получать всю кривую поглощения и сопоставлять ее с кривыми в соответствующих атласах спектров поглощения. Для этой цели пригодны либо фотографическая методика с фотографированием всего спектра, либо автоматические регистрирующие фотоэлектрические спектрофотометры, записывающие всю кривую поглощения. В этом существенное отличие данного вида анализа от молекулярного количественного анализа, когда для определения концентрации однокомпонентных веществ достаточно произвести измерения в одной длине волны (например, около максимума поглощения), а при анализе смесей — в нескольких длинах волн, соответствующих спектрам поглощения отдельных определяемых компонентов.

Спектральный структурный анализ в инфракрасной области спектра

Этот тип анализа использует колебательные спектры поглощения сложных молекул, которые расположены главным образом в области длин волн от 1 до 20 μ , в некоторых случаях используется и более длинноволновая область — до 40 μ . Колебательные спектры поглощения молекул отличаются большой характерностью; как правило, здесь приходится иметь дело со сравнительно узкими полосами. При больших коэффициентах поглощения (в глубоких полосах поглощения) используются тонкие слои вещества и его малые концентрации.

Колебательные спектры молекул богаты полосами; каждая полоса поглощения соответствует возбуждению колебательного состояния молекулы. Число возможных колебаний молекулы определяется ее структурой; так, если в молекуле находится N атомов, то число возможных колебаний не превышает $3N - 6$ (для линейной молекулы $3N - 5$).

Некоторые из этих колебаний имеют одинаковые частоты, отчего соответствующие им полосы поглощения накладываются друг на друга. Длины волн колебательных полос поглощения характерны для групп атомов, участвующих в колебании, и могут служить признаком, свидетельствующим о присутствии этих групп атомов в молекуле. Не входя в подробности, укажем только несколько примеров.

Валентное колебание (направленное вдоль связи между атомами) группы — О—Н характеризуется полосой поглощения с волновым числом (частотой) $\nu = 3680 \text{ см}^{-1}$ или $\lambda \approx 2,7 \text{ м}$. Валентное колебание груп-

пы $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \end{array}$ дает полосу с $\nu = 1650 \text{ см}^{-1}$ или $\lambda = 6,5 \text{ м}$. *Деформационные колебания* (соответствующие изменению углов между связями)

дают свои полосы поглощения; например, группа $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{—C—H} \end{array}$ дает полосу с $\nu = 700 \text{ см}^{-1}$ или $\lambda \approx 14,3 \text{ м}$.

Колебательные инфракрасные спектры поглощения дают только молекулы, имеющие дипольные моменты, т. е. смещенные друг относительно друга центры тяжести положительных и отрицательных зарядов. Если при колебании молекулы дипольный момент изменяется, то такая молекула может поглощать инфракрасные излучения частоты, соответствующей частоте колебаний дипольного момента. Дополнительные сведения о колебаниях молекулы дают спектры комбинационного рассеяния; при возбуждении этих спектров кванты видимого или ультрафиолетового света воздействуют на электронное облако молекулы, которое при этом деформируется. В спектре комбинационного рассеяния проявляются такие колебания ядер молекул, которые сопровождаются деформацией электронного облака; наличия дипольного момента в молекуле при этом не требуется.

Таким образом, для наиболее полного установления структурных элементов молекулы и возможных частот ее колебаний целесообразно исследовать как инфракрасный, так и комбинационный спектры.

При получении инфракрасных спектров надо учитывать две трудности.

1. Полосы в инфракрасном спектре достаточно узкие, и конечная ширина щели спектрального прибора может существенным образом искажать форму полос поглощения и значения коэффициента поглощения, если измерять его в центре полосы. Поэтому часто данные инфракрасных спектров приводятся с указанием ширины щели в масштабе длин волн или частот, т. е. с учетом линейной дисперсии прибора. Надо, однако, отметить, что современная техника приборостроения и чувствительность приемников для инфракрасной области настолько совершенствуются, что погрешность, вносимая шириной щели, часто становится малой.

2. Для анализа в инфракрасной области трудно подобрать подходящий растворитель. В этой области спектра практически не существует полностью прозрачных веществ. Поэтому основным техническим приемом получения инфракрасных спектров поглощения является использование двухлучевых приборов, когда пучок света, падая на входную щель прибора, проходит по очереди то кювету с раствором, то такую же кювету с растворителем.

Некоторое затруднение представляет и определение толщины поглощающего слоя, так как используются очень тонкие слои (часто до нескольких микронов). Необходимо быть уверенным в равенстве тол-

щин используемых кювет для раствора и растворителя, в равенстве толщины поглощающего слоя во всех его частях, а также знать достаточно точно эту толщину. Особенно трудно этого достигнуть при исследовании твердых пленок, например полимеров.

Структурный анализ по спектрам комбинационного рассеяния

Мы уже отмечали, что спектры комбинационного рассеяния позволяют получить дополнительные данные о колебательных состояниях в молекуле, которые, совместно с данными инфракрасных спектров поглощения, позволяют достаточно уверенно устанавливать структурные элементы молекул. Отметим здесь только некоторые особенности получения спектров комбинационного рассеяния сравнительно с получением инфракрасных спектров поглощения.

1. Вещества в газообразном состоянии легче изучать при помощи инфракрасных спектров поглощения, если исследуемые газы дают такие спектры.

Однако молекулы типа H_2 , N_2 , не имеющие дипольного момента, не дают инфракрасных спектров поглощения и могут быть исследованы только при помощи спектров комбинационного рассеяния.

2. Окрашенные и мутные вещества неблагоприятны для наблюдения спектров комбинационного рассеяния, между тем для получения инфракрасных спектров окраска не является препятствием, муть имеет меньшее значение. Вещества, сильно флуоресцирующие под воздействием видимого света или фотохимически чувствительные, следует изучать в инфракрасной области.

3. В инфракрасной области спектра исследования проводятся обычно в интервале длин волн от 1 до 40 μ . В области 1 μ уже начинают мешать обертоны основных колебаний, интенсивность которых составляет 10% от основных колебаний. Если такой обертон накладывается на основное колебание другой группы, то он мешает обнаружению этого колебания, особенно если полоса поглощения основного колебания не интенсивна. В спектрах комбинационного рассеяния обертоны чрезвычайно слабы (<1%), поэтому трудности такого рода отсутствуют. Кроме того, спектры комбинационного рассеяния могут давать частоты в интервале 0—4000 cm^{-1} , нижний предел (близкий к 0) ставится шириной релеевской линии рассеяния. Таким образом легко доступны исследованию молекулы с колебаниями, лежащими ниже 250 cm^{-1} . В инфракрасной области наблюдение таких колебаний надо вести в области длин волн больше 40 μ , что затруднительно. Однако следует отметить, что современная инфракрасная техника уже освоила эту область и в отдельных случаях доходит до 50 и даже 1000 μ . Ранее считалось, что для аналитической инфракрасной спектроскопии вполне достаточная область 1—15 μ (оптика из каменной соли), однако в настоящее время эта область расширена до 40—50 μ путем применения оптики из кристаллов йодистого цезия. Исследования в еще более далекой инфракрасной области требуют применения специальных дифракционных решеток (эшелетт).

Спектры комбинационного рассеяния легко позволяют установить характер размещения отдельных групп атомов в молекуле, например *орто*-, *пара*- и *мета*-замещенные производные бензола, различить *цис*- и *транс*-изомеры (особенно с привлечением инфракрасных спектров). Водные растворы могут быть полнее изучены при помощи спектров комбинационного рассеяния, так как исследованиям в инфракрасной области сильно мешает спектр поглощения воды.

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Глава I

ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ АТОМОВ
И ОСНОВЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

§ 6. ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ АТОМОВ

Каждая спектральная линия в спектре атомов характеризуется длиной волны λ , измеренной в единицах \AA ($1\text{\AA} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-4} \mu$), и интенсивностью, точнее вероятностью, излучения. Как длины волн спектральных линий, так и вероятности излучения определяются свойствами атомной системы. Не входя в тонкости, остановимся на основных свойствах излучения атома, главным образом на тех, которые необходимы для уяснения деталей эмиссионного спектрального анализа.

Излучение энергии атомом определяется известным правилом частот Бора:

$$h\nu = h \frac{c}{\lambda} = E_2 - E_1,$$

где E_1 и E_2 — значения энергии атомной системы ($E_2 > E_1$), h — постоянная Планка ($6,625 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}$), λ — длина волны и ν — частота излучения.

Энергетические состояния атома поддаются систематизации при помощи правил квантовой механики. Вкратце эта систематизация сводится к следующему.

Квантовые числа электрона в атоме. Каждый электрон в атоме имеет определенное состояние, характеризуемое квантовыми числами n, l, m, s . Главное квантовое число n определяет номер оболочки, к которой принадлежит электрон. Для каждой оболочки с номером n возможно несколько электронов с различными орбитальными квантовыми числами: $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ (значения этих чисел символически обозначаются буквами s, p, d, f, \dots). Магнитное квантовое число m определяет состояния электрона, различающиеся целочисленными значениями проекций орбитальных моментов на направление магнитного поля: $m = \pm l, \pm (l-1) \dots 0$. Для каждого значения l возможны $2l+1$ значений m и, следовательно, различных состояний электрона. Кроме того, каждый электрон характеризуется спиневым квантовым числом s , равным $1/2$. В поле спин электрона располагается по полю или против поля: соответственно $s = 1/2$ или $-1/2$.

Согласно принципу Паули, атом не может иметь двух и более электронов, все квантовые числа которых одинаковы. Поэтому в соответст-

вии со схемой табл. 1 при $l=0$ возможны два s -электрона, для $l=1$ возможно не более шести p -электронов, для $l=2$ — не более десяти d -электронов и т. д.

Совокупность всех электронов в атоме составляет конфигурацию электронов, которая может быть записана символически путем последовательного написания состояний всех электронов. Например, 11 электронов в атоме Na составляют конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s$. Числа справа сверху от символов l указывают число электронов, имеющих данные значения n и l .

Таблица 1

Подсчет числа электронов с квантовым числом l

l	m	s	Число электронов
0	0	+1/2 -1/2	2
1	+1 0 -1	+1/2 -1/2 +1/2 -1/2 +1/2 -1/2	6
2	+2 +1 0 -1 -2	+1/2 -1/2 +1/2 -1/2 +1/2 -1/2 +1/2 -1/2 +1/2 -1/2	10

Спектроскопические термы атомов. Энергия всей электронной системы атома (без учета свойств ядра), определяемая конфигурацией электронов в электронном облаке атома, характеризуется квантовыми числами L , S и J . Эти квантовые числа определяют величины моментов количеств движения электронных оболочек. Эти моменты получаются по правилу векторного сложения моментов количеств движения отдельных электронов. Так как квантовое число l определяет момент количества движения электрона на орбите, то общий орбитальный момент (квантовое число L) всей оболочки определяется правилом $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$ (стрелка над символом квантового числа обозначает, что сложение производится векториально). Для любой замкнутой электронной оболочки (s^2 , p^6 , d^{10} , f^{14}) общий орбитальный момент $L=0$. Энергетические состояния атома (термы) с различными значениями $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ обозначаются большими буквами: $S, P, D, F, G, H, I, \dots$

Суммарный спиновый момент оболочки (квантовое число S) получается аналогичным образом: $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$. Величина суммарного спинового момента определяет кратность термов, их мультиплетность: $t=2S+1$.

Общий момент атома (электронной оболочки) определяется внутренним квантовым числом J , получаемым по правилу сложения векторов \vec{L} и \vec{S} : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ (мы ограничиваемся рассмотрением простейшего случая LS -связи электронов в атоме).

Квантовые числа L и J определяют полностью состояние атома (спектроскопический терм), который символически можно записать, например, так: $^3P_1^\circ$. Около символа терма слева вверху ставится индекс мультиплетности, справа внизу — значение внутреннего квантового чис-

ла J , справа сверху — значок нечетности терма ($^{\circ}$), если арифметическая сумма $\sum l_i$ нечетная.

Излучение спектральных линий может происходить при переходе атомной системы между двумя термами различной четности; переход между термами одной четности обычно дает очень слабые спектральные линии.

Графическое изображение термов атомов. Энергетические значения термов можно изображать графически (схемы Гроттриана), если в определенном масштабе рисовать их положение (уровни энергии) горизонтальными черточками. Уровни энергии различных термов будем рисовать отдельно. Линии, соединяющие отдельные уровни, дадут наглядное представление о спектральных линиях, излучаемых атомом, при изменении его энергии от состояния, характеризуемого верхним термом, до состояния, характеризуемого нижним термом.

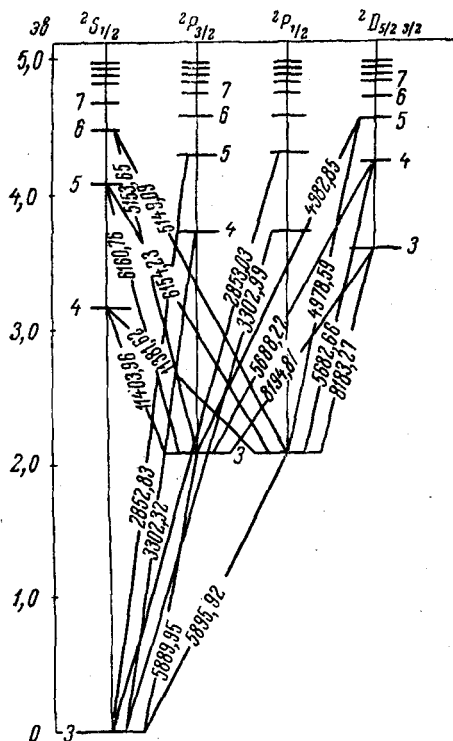


Рис. 2. Схема уровней атома натрия

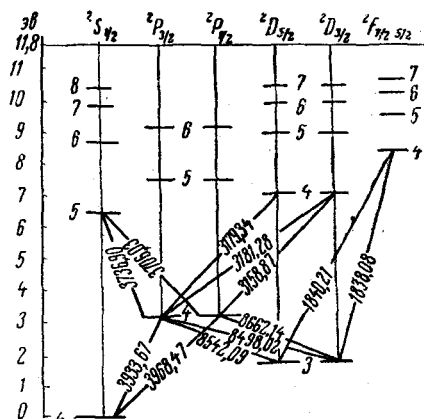


Рис. 3. Схема уровней иона кальция

На рис. 2 представлена энергетическая схема термов нейтрального атома NaI, на рис. 3 — схема термов иона CaII. Здесь же даны длины волн некоторых спектральных линий, возникающих при переходе атома из одного состояния в другое. Излучаемая или поглощаемая атомом энергия при переходе электронов от одного терма к другому определяется расстоянием между термами, взятыми по вертикали. На приведенных схемах масштаб энергии взят в электронвольтах ($1 \text{ эв} = 1,60 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$). От электронвольтов можно перейти к единицам см^{-1} , имея в виду, что 1 эв соответствует 8066 см^{-1} .

Из рис. 2 и 3 видно, что имеются группы последовательных линий, идущие со все более высоких уровней, отличающихся положением электрона с возрастающими значениями главного квантового числа n , данными на рис. 2 и 3 около термов. Такие последовательности спектральных линий называются *спектральными сериями*. Например, главная (наиболее интенсивная) серия в спектре натрия состоит из переходов с термом $np^2P^{\circ}_{1/2, 3/2}$ на $3s^2S_{1/2}$ при $n = 3, 4, 5, \dots$ дающих серию спектральных линий 5896—90, 3302, 2853, ... При $n = \infty$ один из электро-

нов уходит из оболочки атома, атом превращается в ион. Поэтому верхняя граница схемы термов является границей ионизации атома. Для сложных атомов может быть несколько границ термов. В таких атомах возможно возбуждение двух электронов, один из которых может быть удален из атома, а другой — остаться в возбужденном состоянии. Получающаяся при этом новая граница термов соответствует иону с возбужденным электроном. Соответствующие термы получили название *смещенных*. Поэтому в таблицах спектральных линий, где приведены энергии электронов в верхних возбужденных состояниях, можно встретить величины энергии возбуждения большие, чем величины энергии ионизации, например для Cu I .

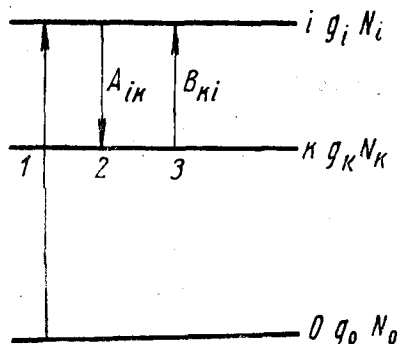


Рис. 4. Схема переходов атома между состояниями:

1 — возбуждение из нормального состояния; 2 — спонтанное излучение квантов $h \nu_{ik}$; 3 — поглощение квантов $h \nu_{ik}$.

Излучение энергии атомом. Количество лучистой энергии, соответствующее частоте ν_{ik} , излучаемое атомами за 1 сек (интенсивность излучения) при переходе между двумя энергетическими состояниями i и k (рис. 4), определяется числом излучающих атомов N_i в 1 см^3 и вероятностью спонтанного излучения A_{ik} , в соответствии с зависимостью:

$$I_{ik} = N_i A_{ik} h \nu_{ik}. \quad (1.1)$$

Это равенство справедливо при пренебрежимо малом самопоглощении и малом вынужденном испускании.

Для того чтобы атомы могли излучать эту энергию, необходимо перевести их из нормального (с наименьшей энергией) состояния в верхнее возбужденное

состояние i . Этот перевод осуществляется в различных источниках света (дуга, искра, электрический разряд в разрядной трубке и др.) в большинстве случаев путем столкновений с электронами.

Во многих случаях (разряд при атмосферном давлении) механизм возбуждения можно принять термическим, определяемым формулой Больцмана:

$$N_i = \frac{g_i}{g_0} N_0 e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (1.2)$$

Здесь E_i — энергия возбуждения данного уровня энергии, T — равновесная температура плазмы источника, g_i и g_0 — статистические веса верхнего и нормального состояний, N_i и N_0 — концентрации атомов соответственно в состоянии i и в нулевом состоянии. Из этой формулы следует, что при переходе к термам с более высокой энергией возбуждения число возбужденных атомов резко снижается. Кроме того, обычно уменьшается и вероятность излучения A_{ik} с этих термов. Например, для второго члена главной серии натрия ($\lambda = 3302 \text{ \AA}$) вероятность излучения в 22 раза меньше, чем для первого члена известного желтого дублета $5896-5890 \text{ \AA}$. В соответствии с этим первая линия спектральной серии, всегда самая яркая, обладает наибольшей интенсивностью излучения. Для спектральных серий, связанных с самыми нижними состояниями атома, первые линии являются самыми яркими в спектре излучения (резонансные линии). Однако вероятности излучения резонансных линий различных атомов значительно отличаются по вели-

чине. Наибольшей вероятностью излучения обладают резонансные линии атомов щелочных и щелочноземельных металлов.

Резонансные линии, как наиболее яркие в спектре, имеют большое значение при спектральном определении незначительных концентраций элементов. Однако не все резонансные линии пригодны для использования; некоторые из них лежат в трудно доступных областях спектра, например в вакуумной ($\lambda=1774,94 \text{ \AA}$ у фосфора) или в области слабой чувствительности фотографической пластинки (например, $\lambda=2138,56 \text{ \AA}$ у цинка). Вместо этих линий приходится использовать другие, для которых вероятность излучения меньше и для возбуждения которых необходимо затрачивать большие энергии. В связи с этим чувствительность определения таких элементов сильно снижается. Например, для цинка вместо резонансной линии 2138 \AA (потенциал возбуждения $5,8 \text{ эв}$), часто берут триплет $3282-3302-3345 \text{ \AA}$ (с потенциалом возбуждения $8,8 \text{ эв}$). Увеличение потенциала возбуждения на 3 эв при температуре разряда 5000° приводит, согласно (1.2), к снижению числа возбужденных атомов более чем в сто раз. В связи с этим в настоящее время наметилось стремление переходить в некоторых случаях спектрального анализа в вакуумную область спектра с использованием фотоэлектрических приемников излучения. В этой области находятся самые чувствительные резонансные линии таких важных для технического анализа элементов, как C, S, P, As, Se, и газы H, O, N.

Зависимость интенсивности спектральных линий от концентрации атомов; кривая роста. Атомы, находящиеся в состоянии k (рис. 4), под действием излучения частоты ν_{ik} могут поглощать это излучение и переходить в верхнее состояние i . Этот процесс определяется вероятностью поглощения B_{ki} или силой осциллятора f_{ki} , которые связаны с вероятностью спонтанного излучения A_{ik} :

$$B_{ki} = \frac{g_i}{g_k} \frac{c^3}{8\pi h \nu_{ik}^3} \cdot A_{ik},$$

$$f_{ki} = \frac{g_i}{g_k} \frac{mc^3}{8\pi^2 e^2 \nu_{ik}^2} \cdot A_{ik}. \quad (1.3)$$

Количество поглощенной энергии P пропорционально концентрации N_k атомов, плотности излучения ρ_{ik} или интенсивности излучения I_{ik} , находящегося внутри плазмы разряда, и определяется выражением

$$P_{ki} = N_k \cdot B_{ki} \cdot \rho_{ik} \cdot h \nu_{ik}. \quad (1.4)$$

Это поглощенное излучение снижает общую интенсивность I_{ik} излучения и тем больше, чем выше концентрация атомов и чем больше вероятность B_{ki} или сила осциллятора f_{ki} . Отсюда следует, что самопоглощение особенно проявляется для резонансных линий или линий, имеющих метастабильное нижнее состояние (k), на котором возможно накопление большого числа поглощающих атомов в плазме разряда. Отсюда следует также, что при заданной концентрации атомов N_0 можно найти такие спектральные линии, для которых вероятности поглощения B_{ki} (или силы осцилляторов f_{ki}) малы, или нижние состояния (k) располагаются достаточно высоко над нормальным, вследствие чего при реализуемых в плазме разряда условиях число атомов N_k мало.

Повышение интенсивности спектральной линии с концентрацией атомов не может определяться простым соотношением (1.1); по мере

роста концентрации атомов повышение интенсивности замедляется в связи с увеличением доли поглощаемой энергии P_{ki} . В этом проявляется роль самопоглощения. Полная зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации представляется кривой роста, которая может быть вычислена теоретически, исходя из условий, существующих в плазме источника, а также построена экспериментально. В качестве примера на рис. 5 дана кривая роста (кривая 2), вычисленная теоретически для дуги постоянного тока при заданных условиях возбуждения атомов и их распределения в плазме дуги. По оси орди-

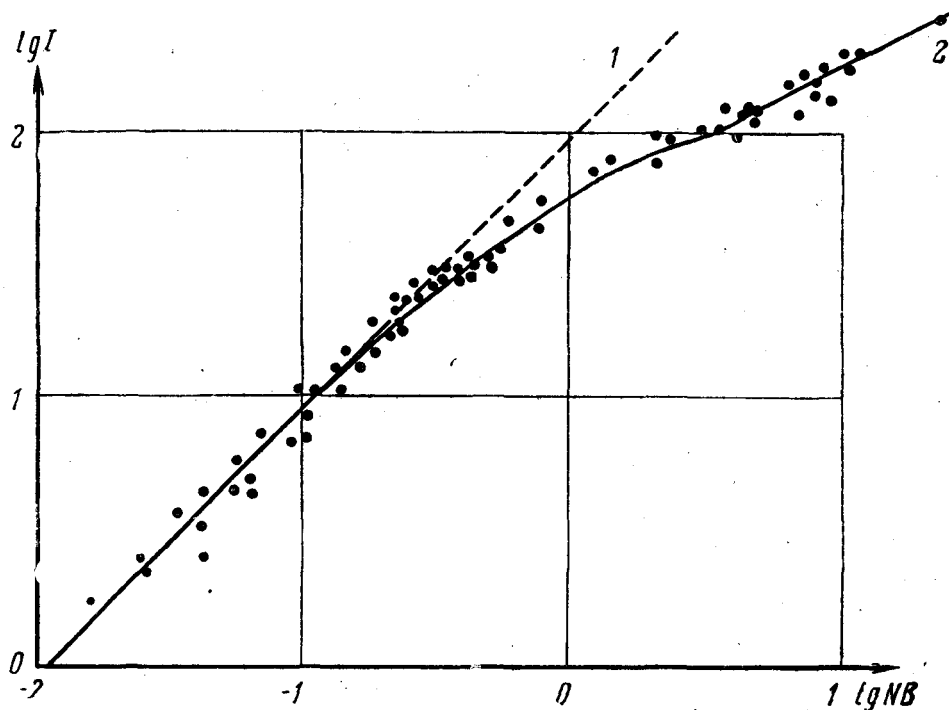


Рис. 5. Кривая роста для плазмы дуги постоянного тока:
1 — в отсутствие самопоглощения; 2 — при наличии самопоглощения

нат отложены логарифмы интенсивности спектральных линий, по оси абсцисс — логарифмы $N_k B_{ki}$ произведения концентрации N_k поглощающих данную линию атомов на вероятность поглощения B_{ki} . Экспериментальные точки, полученные для резонансных линий хрома, довольно хорошо располагаются около этой теоретической кривой и свидетельствуют о том, что вычисленная кривая роста достаточно правильно отражает зависимость интенсивности от концентрации атомов в плазме дуги постоянного тока.

Концентрация атомов N_k в первом приближении может быть по формуле Больцмана (1.2) связана с концентрацией атомов N_0 в нормальном состоянии через экспоненциальный множитель, зависящий от температуры разряда. Таким образом кривая роста дает по существу зависимость интенсивности любой спектральной линии от концентрации атомов в плазме разряда. Вид кривой роста очень сложен: она имеет два прямолинейных участка при малых и больших концентрациях атомов, которые аналитически можно выразить в виде уравнений прямых линий с угловыми коэффициентами 1 и 0,5. Для промежуточ-

ной области угловой коэффициент касательной < 1 и непрерывно меняется с увеличением концентрации. Эту промежуточную область можно разбить на последовательный ряд достаточно малых участков, для которых ход кривой можно считать совпадающим с касательной к кривой в середине каждого участка. В таком случае весь ход кривой роста может быть представлен простым аналитическим выражением

$$\lg I = a + b \lg NB \quad (1.5)$$

с переменным значением углового коэффициента b .

Излучение энергии атомами и ионами в плазме различной температуры. В плазме электрического разряда и в пламени всегда наблюдается ионизация атомов; в зависимости от условий, существующих в разряде, степень ионизации может быть различной. Количественно степень ионизации x выражается отношением числа ионов N^+ к общему числу частиц $N = N_0 + N^+$, т. е. $x = \frac{N^+}{N_0 + N^+}$. Число ионов N^+ при условии термодинамического равновесия определяется формулой Саха:

$$N^+ = \frac{N_0}{N_e} \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} e^{-\frac{V}{kT}}, \quad (1.6)$$

где N_e — число электронов в 1 см^3 , m — масса электрона, V — потенциал ионизации атома.

При наличии ионизации интенсивность линий нейтральных атомов уменьшается за счет уменьшения числа этих атомов, и, вместо (1.1), эта интенсивность будет выражаться соотношением

$$I_{ik} = (1 - x) N_i A_{ik} h \nu_{ik}.$$

Интенсивность линий ионов по мере возрастания степени ионизации будет возрастать и определяться соотношением

$$I_{mn} = x N_m^+ A_{mn} h \nu_{mn}.$$

Таким образом, если рассматривать разряд с различной температурой, то будет наблюдаться последовательное усиление и ослабление интенсивности линий различных атомов и ионов в зависимости от их потенциалов ионизации. В каждом случае будет наблюдаться некоторый максимум интенсивности линий при некоторой оптимальной температуре разряда. В качестве примера на рис. 6 представлен ход интенсивности линий атома и иона кальция (потенциалы ионизации 6,1 и 11,9 эв соответственно) и атома бора (потенциал ионизации 8,3 эв).

Повышение температуры плазмы — переход от пламени ($\sim 3000^\circ$) к дуге (~ 5000 — 6000°), к высоковольтной искре ($\sim 10\,000^\circ$) — приводит к существенному качественному изменению в спектре. В низкотемпературной плазме светятся преимущественно атомы легкоионизируемых элементов (щелочных, щелочноземельных). По мере повышения температуры свечение их ослабевает за счет увеличения ионизации, наблюдается свечение атомов элементов с более высокими значениями

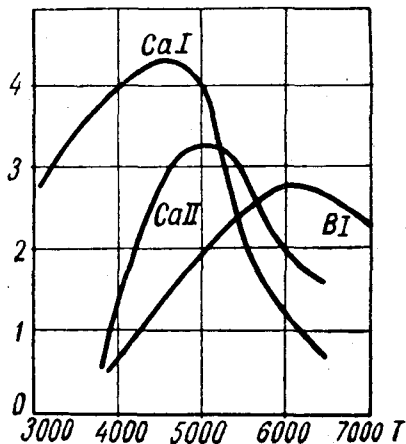


Рис. 6. Интенсивность спектральных линий некоторых атомов и ионов в зависимости от температуры в плазме разряда

потенциалов ионизации. При дальнейшем повышении температуры начинает появляться свечение других трудно возбудимых элементов и ионов. Таким образом, располагая источниками возбуждения с большим разнообразием температуры плазмы, можно обеспечить возбуждение различных атомов и их ионов.

§ 7. ОСНОВЫ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

В основе эмиссионного спектрального анализа лежат два положения: 1) атомы каждого элемента характеризуются вполне определенным набором спектральных линий; имеются более или менее полные таблицы спектральных линий элементов; 2) интенсивность каждой спектральной линии зависит от концентрации атомов в плазме разряда. Эти положения сами по себе просты, однако их использование в практике спектрального анализа встречает ряд затруднений.

«Последние» линии в спектре атомов и ионов. Наиболее полные списки линий всех элементов содержат в настоящее время до 400 000 линий в области спектра от 2000 до 10 000 Å. В общепотребительных таблицах приводится от 50 000 до 100 000 линий. Спектры некоторых элементов обладают весьма большим числом линий — до нескольких тысяч; таковы, например, спектры железа, молибдена, вольфрама, ванадия, титана, кобальта, марганца, церия, циркония, тория, урана, редкоземельных элементов и др. Многие спектральные линии различных элементов располагаются так близко друг к другу, что практически различить их нельзя, особенно с приборами средней дисперсии, например с кварцевым спектрографом ИСП-22 или ИСП-28. В этом случае всегда приходится иметь дело с *наложением* линий разных элементов, мешающим правильному отождествлению линии, т. е. точному определению элемента, которому принадлежит данная линия. С таким явлением часто встречаются при анализе многих сложных руд с большим содержанием железа и при анализе сложных легированных сталей и жаропрочных сплавов. Естественно, при использовании приборов с большой дисперсией эффект наложения уменьшается.

При проведении качественного анализа, когда требуется установить наличие того или иного элемента в пробе, можно пользоваться любыми подходящими линиями, исключая эффект наложения. Однако для обнаружения малых и предельно малых концентраций необходимо пользоваться наиболее интенсивными линиями, находящимися в доступных для исследования областях спектра. Такие линии называются *последними*, так как при уменьшении концентрации исчезают в спектре последними. Вообще говоря, наиболее интенсивными в спектре являются резонансные линии, однако, как было указано в § 6, иногда они располагаются в вакуумной области спектра, недоступной для кварцевых спектрографов, широко применяемых для практического спектрального анализа. Списки последних линий атомов и первых ионов всех элементов приводятся в справочниках для спектрального анализа и в таблицах спектральных линий.

Аналитические пары спектральных линий. Наличие зависимости интенсивности спектральных линий от концентрации атомов в плазме разряда (кривая роста) указывает на возможность проведения количественного анализа. Однако необходимо учитывать целый ряд явлений, искажающих эту зависимость и нарушающих правильность количественного определения. Действительно, интенсивность спектральных линий зависит от условий возбуждения в плазме разряда (сила разрядного тока, индуктивность разрядного контура, мощность и продол-

жительность разряда и др.), от условий освещения щели спектрографа, от величины экспозиции и чувствительности эмульсии при фотографировании спектра, от состава проявителя и длительности проявления и др. Все эти условия могут повлиять различным образом на интенсивность всего спектра в целом, а не только на отдельные линии. Поэтому при определении интенсивности линий отдельных элементов надо следить за общей интенсивностью всего спектра. Можно считать, что при изменении условий получения спектра в первую очередь изменяется интенсивность всего спектра и для контроля за этим изменением следует выбрать какую-либо спектральную линию, интенсивность которой не изменяется с изменением концентрации определяемого элемента. В качестве такой линии можно взять линию основы в пробе, если концентрация основы остается приблизительно постоянной при различных концентрациях примесей. Можно использовать также и линию какого-либо другого элемента, вводимого специально в пробу в определенной постоянной концентрации при ее подготовке к анализу. Такая спектральная линия называется *линией сравнения*, или *линией внутреннего стандарта*; она является мерой интенсивности, сравнением с которой и устанавливается интенсивность линии определяемой примеси. Таким образом, для количественного анализа необходимо выбрать две спектральные линии: линию примеси λ и линию основы или другого внутреннего стандарта λ_0 . Отношение интенсивности этих линий $\frac{I}{I_0} = R$ остается достаточно устойчивым при изменении условий, вызывающих общее изменение интенсивности спектра. Эти две спектральные линии составляют *аналитическую пару*; относительная интенсивность их является мерой концентрации в пробе. Очевидно, что эти линии должны быть выбраны с учетом возможных наложений других линий в спектре.

Зависимость относительной интенсивности линий аналитической пары от концентрации в пробе. Для определения концентрации примеси необходимо знать связь концентрации с относительной интенсивностью выбранной аналитической пары. Выражение (1.5) дает связь между интенсивностью линии и концентрацией атомов в плазме разряда. Это выражение можно написать и для случая относительной интенсивности R линий аналитической пары:

$$\lg R = a' + b \lg \frac{NB}{N_0}, \quad (1.7)$$

если считать интенсивность I_0 линии сравнения и концентрацию N_0 атомов внутреннего стандарта постоянными, а коэффициент b одинаковым для обеих линий.

Из (1.7) следует, что относительная интенсивность линий аналитической пары зависит от относительной концентрации атомов в плазме разряда. Между тем в пробах задаются весовые концентрации элементов по отношению к общему весу пробы, т. е. $C_0 + C_1 + C_2 + \dots = 100$, если C_0 — весовая концентрация основы, а C_1, C_2 — весовые концентрации примесей. От весовых концентраций легко перейти к относительным концентрациям атомов в исходной пробе, если ввести атомные веса элементов. С помощью (1.7) по относительной интенсивности линий определяется относительная концентрация атомов в плазме разряда, т. е. в *газовой фазе*. Далее необходимо совершить наиболее ответственный для количественного спектрального анализа переход от концентраций в плазме к концентрациям в пробе. Для установления

связи между этими величинами необходимо знать, как совершается переход вещества пробы в газообразное состояние в плазме разряда. Эта связь зависит от процессов, происходящих на электродах при горении разряда; можно утверждать, что они определяются условиями окисления на поверхности, диффузией сквозь поверхностную пленку окислов на металлическом электроде, летучестью отдельных элементов или их соединений и многими другими физико-химическими свойствами пробы и характером воздействия разряда на электроды. Поэтому заранее трудно ожидать простой зависимости между концентрациями определяемого вещества в пробе и в плазме. Однако в большом числе случаев устанавливается такой режим поступления вещества из электрода в газовую фазу, при котором все же осуществляется простая пропорциональность между концентрациями в газовой фазе и в электроде, т. е.

$$\frac{N}{N_0} = p \frac{C}{C_0} \quad (1.8)$$

Такой режим поступления вещества называется *регулярным*. В этом случае вместо (1.7) можем написать

$$\lg R = \lg a + b \lg C \quad (1.9)$$

или

$$R = aC^b \quad (1.10)$$

Выражения (1.9) и (1.10) дают аналитическую зависимость, лежащую в основе количественного спектрального анализа. Величина a (иная, чем в (1.5)) зависит от условий возбуждения в разряде (температуры разряда) и от условий выхода вещества из электрода. Величина b сохраняла при всех изложенных выше рассуждениях свое значение углового коэффициента касательной кривой роста и зависит от самопоглощения в зоне разряда. Наибольшее значение $b = 1$ имеет место для таких малых концентраций и слабых спектральных линий, для которых не наблюдается самопоглощения. При больших концентрациях и интенсивных линиях значение величины b понижается и доходит до $b = 0,5$. Можно считать, что величина b есть функция концентрации атомов примеси в пробе или просто интенсивности спектральной линии, поскольку между интенсивностью линии и концентрацией в пробе существует однозначная зависимость. Если разнообразие линий в спектре примеси велико, то можно почти всегда выбрать такую линию, для которой величина b будет мало отличаться от единицы, и зависимость интенсивности от концентрации будет определяться начальным прямолинейным участком кривой роста.

АППАРАТУРА И ИСТОЧНИКИ СВЕТА ДЛЯ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

§ 8. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА, ИХ ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Принципиальная схема спектрального прибора

Спектральные приборы обеспечивают разложение идущего от источника света излучения в спектр по длинам волн. Применяются два типа спектрального разложения: при преломлении света в призмах (призменные спектральные приборы) и при дифракции света в дифракционных решетках (дифракционные спектральные приборы). Несмотря на существенную разницу в принципе дисперсии, оба типа приборов обладают некоторыми общими свойствами. Рассмотрим основные характеристики этих двух типов спектральных приборов, не входя в подробности их устройства.

Каждый спектральный прибор имеет три основные части: а) *коллиматорную часть* с узкой щелью (входная щель прибора), установленной в фокусе объектива коллиматора; б) *диспергирующую систему* (спектральная призма или дифракционная решетка), разлагающую падающий на нее из объектива коллиматора параллельный пучок лучей на веер параллельных пучков для разных длин волн; в) *камерный объектив*, собирающий в своей фокальной поверхности эти параллельные пучки и дающий монохроматическое изображение входной щели, соответствующее различным длинам волн — *спектральные линии*. В своей совокупности последние составляют *спектр*. Для визуального наблюдения за поверхностью спектра устанавливается окуляр (в спектроскопе).

На рис. 7 представлена принципиальная оптическая схема однопризменного спектрального прибора. Отклонение θ луча после прохождения призмы зависит от преломляющего угла δ призмы и от ее показателя преломления n и определяется следующей формулой (случай наименьшего отклонения):

$$\sin \frac{\delta + \theta}{2} = n \sin \frac{\delta}{2}. \quad (2.1)$$

Плоскость спектра (фотографическая пластинка) располагается под углом ε к оптической оси камеры. При ахроматических объективах спектрографа $\varepsilon \approx 90^\circ$ (например, стеклянный спектрограф ИСП-51, рис. 8). Если объектив камеры не ахроматический, $\varepsilon \approx 45^\circ$ (например, кварцевый спектрограф ИСП-28, рис. 9). Наконец, если оба объекти-

ва не ахроматические, $\varepsilon \approx 22^\circ$ (например, автоколлимационный спектрограф КСА-1, рис. 10). Такое расположение спектра определяется тем, что для более сильно преломляемых призмой коротковолновых лучей неахроматический объектив имеет меньшее фокусное расстояние, и эти лучи собираются ближе к объективу.

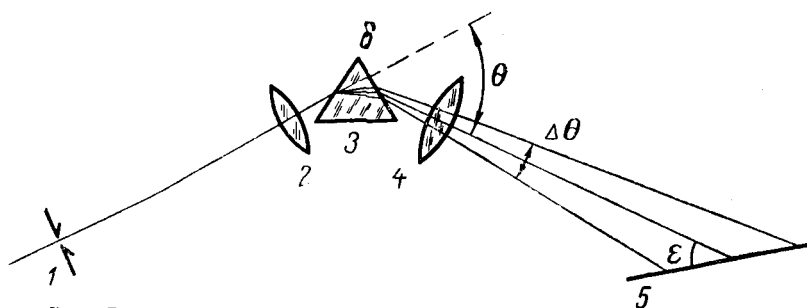


Рис. 7. Оптическая схема однопризменного спектрографа: 1 — входная щель; 2 — коллиматорный объектив; 3 — диспергирующая призма; 4 — камерный объектив; 5 — плоскость спектра

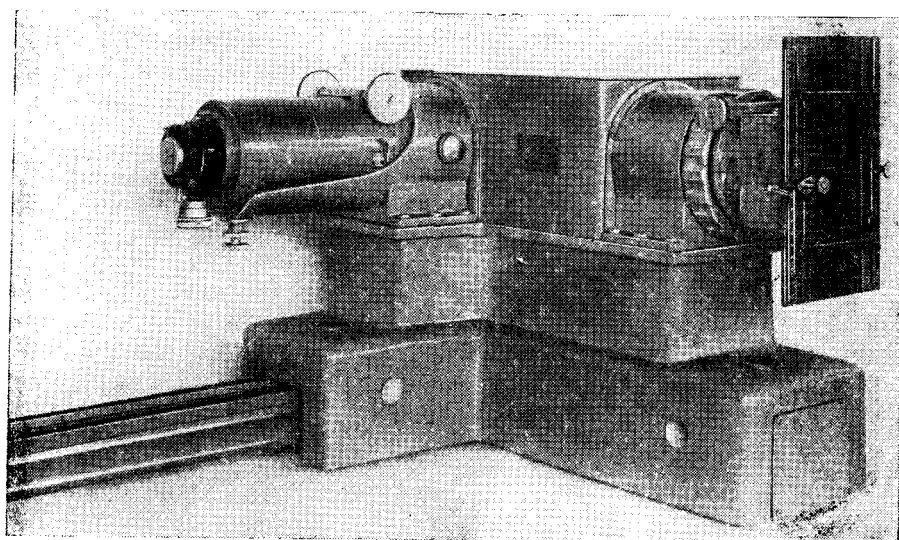


Рис. 8. Трехпризменный стеклянный спектрограф ИСП-51 со светосильной камерой $f = 120$ мм

Угловая ширина $\Delta\theta$ спектра определяется разностью показателей преломления Δn вещества призмы для крайних длин волн спектра и с достаточным приближением может быть получена из (2.1) в следующем виде:

$$\Delta\theta = \frac{2\Delta n \cdot \sin \frac{\delta}{2}}{\cos \frac{\delta + \theta}{2}}. \quad (2.2)$$

Для многопризменных спектральных приборов угловая ширина спектра увеличивается в зависимости от числа призм (k); в формуле (2.2) появляется множитель k . Угол отклонения луча призмами

также увеличивается, однако введение плоских зеркал около призм или между ними позволяет получать конструктивно удобное значение угла θ ; чаще используется угол отклонения $\theta=90^\circ$ (например, трех-призменный спектрограф ИСП-51, рис. 8).

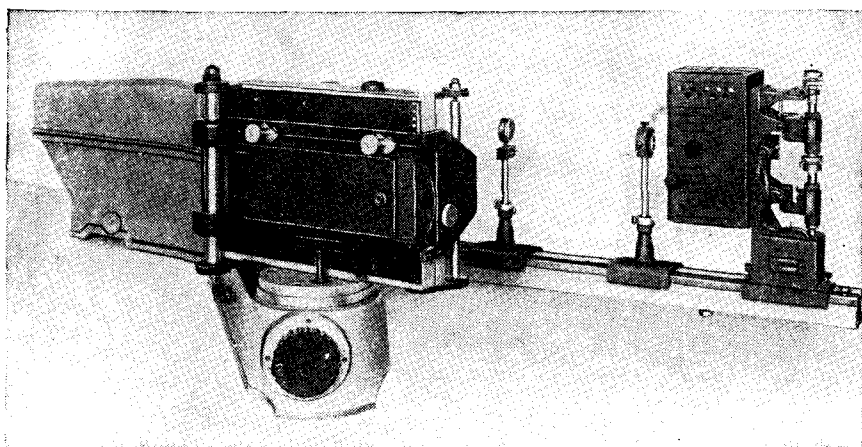


Рис. 9. Кварцевый спектрограф ИСП-28

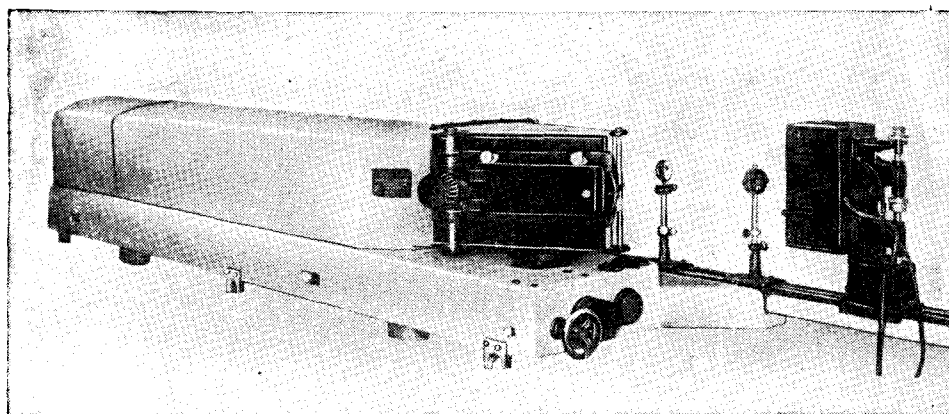


Рис. 10. Автоколлимационный спектрограф КСА-1 со стеклянной и кварцевой оптикой

На рис. 11, *a* представлена оптическая схема спектрографа с плоской отражательной дифракционной решеткой. Положение спектра определяется углами падения (α) и дифракции (β) в соответствии с формулой дифракционной решетки

$$m\lambda = d(\sin \alpha + \sin \beta). \quad (2.3)$$

Здесь m — порядок спектра, d — постоянная решетки, равная расстоянию между соседними штрихами решетки; угол β положителен, если он расположен с той же стороны от нормали к решетке, что и угол α . На рис. 11, *a* угол β отрицателен, поэтому в (2.3) вместо суммы будет стоять разность синусов углов. На рис. 11, *б*, где приведена автокол-

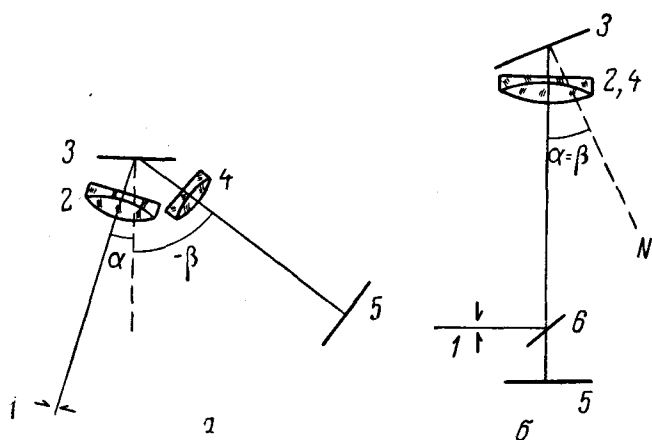


Рис. 11. Схема спектрографа с плоской дифракционной решеткой:
a — нормальная схема; *б* — автоколлимационная схема;
 1 — входная щель; 2 — камерный объектив; 3 — плоская дифракционная решетка; 4 — камерный объектив; 5 — фотографическая пластинка; 6 — отклоняющее зеркало автоколлимационной схемы

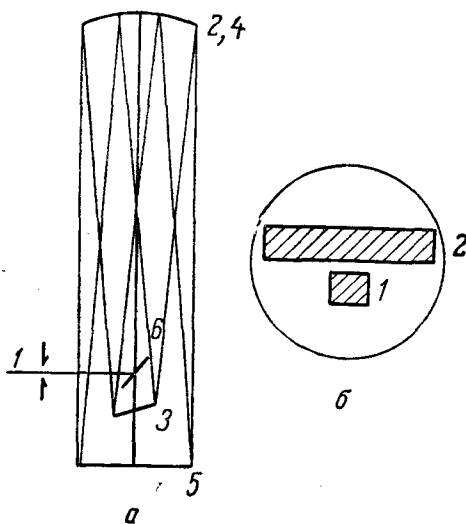


Рис. 12. Схема автоколлимационного дифракционного спектрографа со сферическим зеркалом:
a — ход лучей в спектрографе: 1 — входная щель, 2, 4 — сферическое зеркало, 3 — плоская дифракционная решетка, 5 — фотографическая пластинка, 6 — отклоняющее зеркало; *б* — схема освещения сферического зеркала: 1 — в коллиматорной части спектрографа, 2 — в камерной части спектрографа

лимационная схема, угол β положителен. Для направления вдоль оптической оси объектива ($\beta = \alpha$) справедливо условие дифракции

$$m\lambda = 2d \cdot \sin \alpha.$$

На рис. 12, а изображена часто применяемая автоколлимационная установка плоской отражательной дифракционной решетки со сферическим фокусирующим зеркалом. Свет, пройдя входную щель (1), отражается от зеркальца (6) и идет на сферическое коллиматорное зеркало (2). Параллельный пучок света от этого зеркала падает на решетку (3). После решетки дифрагированные параллельные пучки света расходящимся веером падают на то же зеркало (2), которое сейчас служит камерным объективом и фокусирует их в плоскости

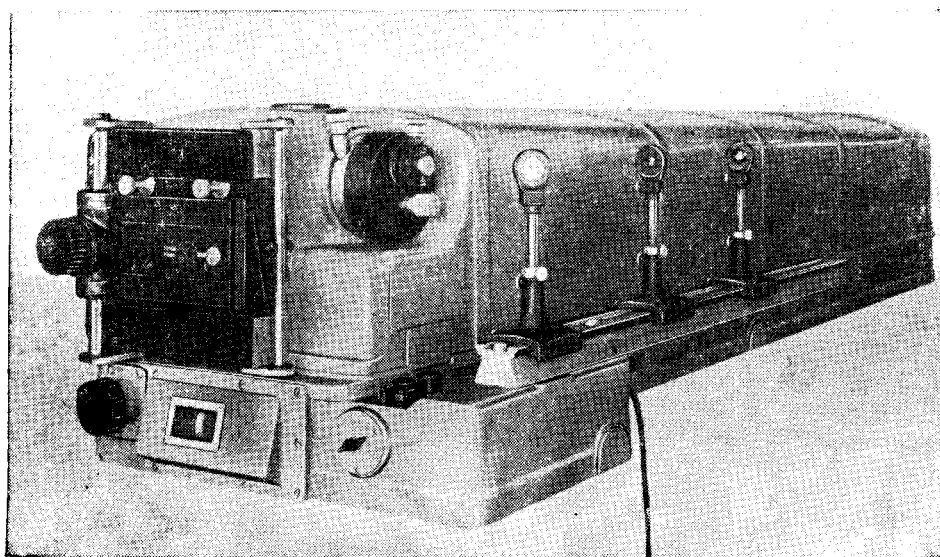


Рис. 13. Дифракционный спектрограф ДФС-8

спектра (5), расположенной под прямым углом к оси зеркала, несколько выше решетки, если щель (1) и зеркальце (6) расположены ниже решетки. Легко сообразить, что в коллиматорной части зеркало (2) работает небольшой своей частью (1), соответствующей поверхности решетки (рис. 12, б). После решетки на зеркало падает узкая полоса света (2), пересекающая зеркало по горизонтали, однако для каждой длины волны работает только часть этой полосы, соответствующая размерам решетки. Дифракционные спектрографы ДФС-8 с зеркалом $f=2600$ мм и пластинкой 13×18 (рис. 13) и ДФС-13 с зеркалом $f=4000$ мм и пластинкой 9×24 (рис. 14) являются примерами приборов с такой оптической схемой.

В зеркальных системах с плоской дифракционной решеткой не удается получить на фотографической пластинке достаточно большой участок спектра; этот участок $\Delta\lambda$ определяется размерами зеркала и пластинки. Из (2.3) находим: $m \cdot \Delta\lambda = d \cdot \cos\beta \cdot \Delta\beta$. Если интервал углов дифракции $\Delta\beta$ приближенно определим через длину l фотографической пластинки и фокусное расстояние зеркала, то $\Delta\lambda = \frac{d \cdot \cos\beta}{m} \cdot \frac{l}{f}$.

Фотографирование большого участка спектра возможно со спектрографом ДФС-9 с вогнутой дифракционной решеткой, установленной по схеме Пашена — Рунге (рис. 15). Дифракционная решетка, наре-

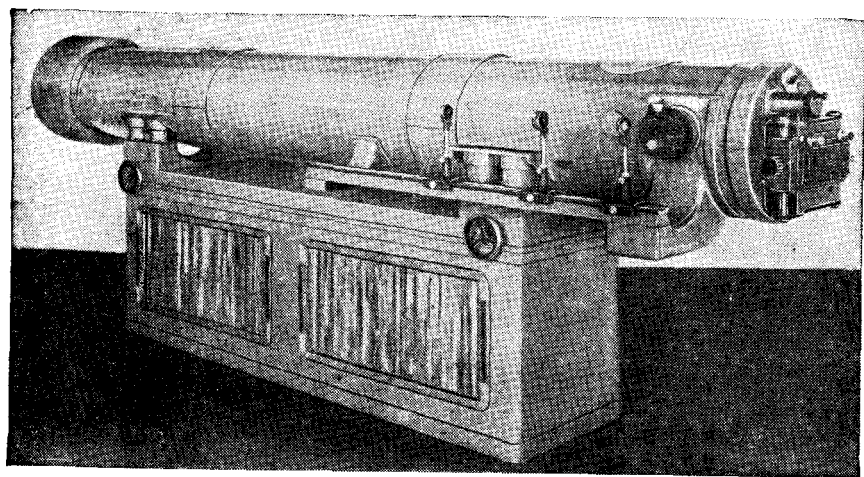


Рис. 14. Дифракционный спектрограф ДФС-13

занная на вогнутой сферической поверхности с радиусом кривизны R , диспергирует свет в соответствии с (2.3) и одновременно фокусирует спектр на круге диаметра R , проходящем через входную щель (S),

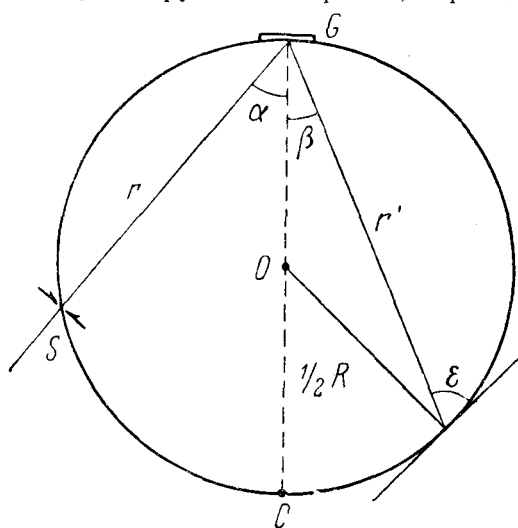


Рис. 15. Схема работы вогнутой дифракционной решетки в установке Пашена — Рунге

центр кривизны решетки C и вершину решетки G ; этот круг носит название круга Роуланда. В приборе ДФС-9 спектр фотографируется на пленке длиной 500 мм, располагаемой по дуге круга с радиусом 1 м. Обратная дисперсия при решетке 600 штрихов/мм в первом порядке составляет 8 Å/мм.

При работе с дифракционными спектрографами необходимо иметь в виду наложение спектров разных порядков; при постоянных значениях углов α и β условие (2.3) выполняется для ряда длин волн, удовлетворяющих условию $m\lambda = 2m \cdot \frac{\lambda}{2} = 3m \frac{\lambda}{3} = \dots$

Если налагающиеся длины волн действуют на фотографическую пластинку, то нежела-

тельные области спектра необходимо устранить светофильтрами. Например, при фотографировании видимого спектра в первом порядке на него налагается ультрафиолетовый спектр второго порядка; этот последний легко удалить стеклянными свегофильтрами, поставленными перед щелью спектрографа. Если использовать несенсибилизированную

пленку, нечувствительную к длинноволновому участку спектра, то можно фотографировать участок ультрафиолетового спектра во втором порядке, не боясь наложения длинноволнового участка видимого спектра первого порядка. Однако устранить видимый спектр, когда необходимо фотографировать ультрафиолетовый, трудно, так как нет светофильтров, поглощающих видимое излучение и прозрачных в широкой области для ультрафиолетового. Поэтому ультрафиолетовый спектр фотографируют обычно в первом порядке.

Область спектра, пригодная для фотографирования с данной дифракционной решеткой, определяется способностью решетки концентрировать энергию в некоторой спектральной области. Современные решетки имеют ступенчатый профиль штрихов, который определяет область наибольшей концентрации энергии. В других областях спектра энергии мало. Например, если решетка концентрирует до 70% энергии в видимой области первого порядка, то на ультрафиолетовую область первого порядка приходится так мало энергии, что практически невозможно фотографировать ее спектр. Вместе с тем такая решетка дает хорошую интенсивность ультрафиолетового спектра во втором порядке; естественно, при этом надо устранить мешающий видимый спектр первого порядка. При фотографировании линейчатых спектров спектр другого порядка может дать нежелательное наложение спектральных линий.

Все спектральные приборы можно характеризовать следующими тремя основными количественными величинами: линейная дисперсия, разрешающая способность и светосила.

Угловая и линейная дисперсия

Диспергирующая система спектрального прибора характеризуется *угловой дисперсией*, т. е. изменением угла отклонения θ или угла дифракции β , приходящимся на единичный интервал спектра. Для призмной диспергирующей системы, состоящей из k призм, из (2.1) получаем:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = 2k \frac{dn}{d\lambda} \frac{\sin \frac{\delta}{2}}{\cos \frac{\delta + \theta}{2}} = \frac{2k}{n} \frac{dn}{d\lambda} \operatorname{tg} \frac{\delta + \theta}{2}. \quad (2.4)$$

Для дифракционной решетки из (2.3) имеем:

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{m}{d \cos \beta}. \quad (2.4a)$$

Выражение (2.4) показывает, что для призмной системы угловая дисперсия возрастет при уменьшении длины волны в соответствии с возрастанием дисперсии показателя преломления $\frac{dn}{d\lambda}$. Между тем для дифракционной решетки угловая дисперсия при заданном порядке спектра m практически остается постоянной, так как в (2.4a) $\cos \beta$ в пределах одного порядка спектра изменяется очень мало; однако угловая дисперсия возрастает пропорционально номеру порядка спектра. Это свойство решетки выгодно отличает ее от спектральной призмы.

Выражения (2.4) и (2.4a) позволяют легко определить изменение положения спектральных линий вдоль поверхности спектра. Ограничимся пока призмными приборами и приборами с плоской дифрак-

ционной решеткой. Умножив правые и левые части (2.4) и (2.4а) на фокусное расстояние камерного объектива, при расположении спектра перпендикулярно оптической оси камерного объектива ($\epsilon=90^\circ$) получим соответственно:

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{2k}{n} f \cdot \frac{dn}{d\lambda} \cdot \operatorname{tg} \frac{\delta + \theta}{2}, \quad (2.5)$$

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{mf}{d \cos \beta}. \quad (2.5a)$$

Здесь dl — элемент длины спектра, соответственно равный $f d\theta$ и $f d\beta$.

Величина линейной дисперсии по (2.5) и (2.5а) выражается в единицах $\text{мм}/\text{\AA}$. Практически принято пользоваться обратной величиной $\text{\AA}/\text{мм}$, т. е. числом Λ , приходящихся на 1 мм длины спектра. Величина $\frac{d\lambda}{dl}$ называется *обратной линейной дисперсией*. В случае расположения спектра под углом $\epsilon < 90^\circ$ формула (2.5) должна быть изменена в соответствии с тем, что элемент длины спектра dl должен быть спроектирован на плоскость, перпендикулярную оптической оси камеры; в этом случае в формуле (2.5) вместо dl надо взять $dl \cdot \sin \epsilon$ и тогда линейная дисперсия призмного спектрографа будет выражаться формулой

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{2k}{n} \frac{f}{\sin \epsilon} \frac{dn}{d\lambda} \cdot \operatorname{tg} \frac{\delta + \theta}{2}. \quad (2.5б)$$

Из формулы (2.5б) следует, что по отношению к линейной дисперсии наклон пластинки под углом ϵ эквивалентен увеличению фокусного расстояния камерного объектива в отношении $1 : \frac{1}{\sin \epsilon}$.

Для вогнутой дифракционной решетки выражение для линейной дисперсии будет несколько иное, чем для плоской. Как это видно из рис. 15, при различных углах β меняется угол ϵ между лучом света, идущим от решетки, и поверхностью спектра (точнее, касательной к поверхности спектра); легко видеть, что угол $\epsilon = 90^\circ - \beta$. Поэтому, вместо dl в выражении (2.5а) следует взять $dl \cdot \sin (90^\circ - \beta) = dl \cdot \cos \beta$. Кроме того, вместо f надо взять расстояние r' от решетки до спектра, которое также меняется с изменением угла β , а именно $r' = R \cdot \cos \beta$. Окончательно вместо (2.5а) имеем:

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{mR}{d \cos \beta}. \quad (2.5в)$$

Можно сказать, что при установке решетки на круге Роуланда угол $\epsilon < 90^\circ$ для каждого r' приводит к кажущемуся увеличению r' до R . Для области углов дифракции около $\beta = 0$ линейная дисперсия постоянна с довольно высокой точностью, чего не дает никакая другая диспергирующая система. Линейная дисперсия в направлении, перпендикулярном лучу (т. е. r'), постоянна и не зависит от угла дифракции. Действительно, при подстановке в (2.5а) вместо f значения $r' = R \cos \beta$ получаем, что $\frac{dl}{d\lambda} = \frac{mR}{d}$. Это обстоятельство следует учитывать при рассмотрении наложения спектральных линий в фотоэлектрических приборах с вогнутыми решетками (квантометрах или полихроматорах).

На рис. 16 графически представлены значения обратной линейной дисперсии для различных типов спектральных приборов, кварцевых, стеклянных и с дифракционными решетками. Кривые 1—5 дают изменение обратной линейной дисперсии для призмённых спектрографов; по ним видно, как резко изменяется значение дисперсии от одного конца спектра до другого. В противоположность этому обратная линейная дисперсия спектрографов с дифракционными решетками 600 *штрихов/мм* (пунктирные прямые) может быть принята практически постоянной для ДФС-9 в первом порядке 8 $\text{\AA}/\text{мм}$, для ДФС-8 в первом порядке 6 $\text{\AA}/\text{мм}$ и для ДФС-13 в первом порядке 4 $\text{\AA}/\text{мм}$. Из этого рисунка следует также, что даже спектрограф ИСП-28 в коротковолновой области (короче 2500—2300 \AA) имеет линейную дисперсию больше, чем дифракционные спектрографы с решеткой 600 *штрихов/мм* в спектре первого порядка. Это показывает, насколько велико влияние дисперсии показателя преломления вещества призмы в коротковолновой части. Если сравнивать ДФС-8 и КСА-1 (кварц), то ДФС-8 выгоднее в отношении дисперсии в области $\lambda > 3300 \text{\AA}$. Переход к решетке 1200 *штрихов/мм* сдвинет эту область до 2700 \AA , зато вдвое сокращается фотографируемая на пластинке область спектра. Спектрографы со стеклянной оптикой (КСА-1 и ИСП-51, $f = 800 \text{ мм}$) имеют большую линейную дисперсию только на краю фиолетовой области спектра; по всему видимому спектру спектрографы ДФС-9 и ДФС-8 имеют преимущество в линейной дисперсии. Спектрограф ИСП-51 с камерой $f = 1300 \text{ мм}$ в области λ короче 4700 \AA имеет несомненное преимущество перед ДФС-13 с решеткой 600 *штрихов/мм*, однако последний выгоднее в области длин волн больше 4700 \AA .

Разрешающая способность спектрального прибора

Разрешающая способность характеризует способность прибора давать отдельно две близкие спектральные линии. Количественно она определяется отношением длины волны к расстоянию между двумя близкими едва различаемыми отдельно линиями $R = \frac{\lambda}{\delta\lambda}$.

Разрешающая способность определяется шириной так называемого *инструментального контура* спектральной линии. Этот контур зависит от многих факторов: от дифракции в действующем отверстии (обычно

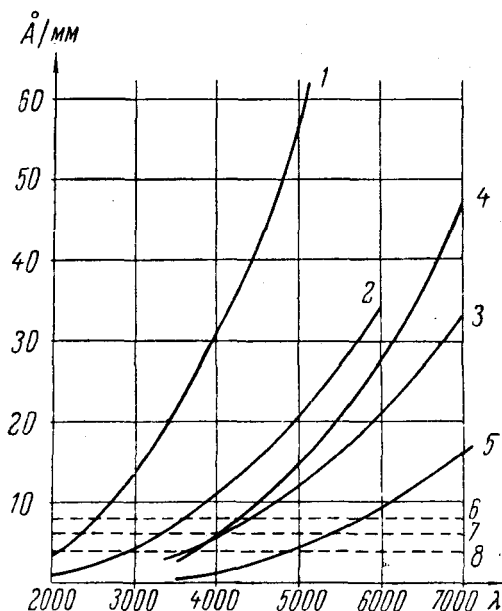


Рис. 16. Обратная линейная дисперсия различных спектрографов:
1 — кварцевый спектрограф ИСП-28;
2 — спектрограф КСА-1 с кварцевой оптикой;
3 — спектрограф КСА-1 со стеклянной оптикой;
4 — спектрограф ИСП-51 с камерой $f = 800 \text{ мм}$;
5 — спектрограф ИСП-51 с камерой $f = 1300 \text{ мм}$;
6 — дифракционный спектрограф ДФС-9 с решеткой 600 *штрихов/мм*;
7 — дифракционный спектрограф ДФС-8 с решеткой 600 *штрихов/мм*;
8 — дифракционный спектрограф ДФС-13 с решеткой 1200 *штрихов/мм*

отверстии диспергирующей системы), от ширины входной щели, от погрешностей оптики, от разрешающей способности используемых фотографических эмульсий. Кроме того, разрешающая способность существенно изменяется при изменении относительной интенсивности разделяемых линий. В самом общем виде меру разрешающей способности можно определить следующим образом. Пусть имеем две спектральные линии λ_1 и λ_2 одинаковой интенсивности, контуры которых частично накладываются друг на друга (рис. 17). При наложении контуров в центре сложного контура получается некоторый минимум интенсивности I_{\min} между двумя максимумами I_{\max} . По Д. С. Рождественскому, величина

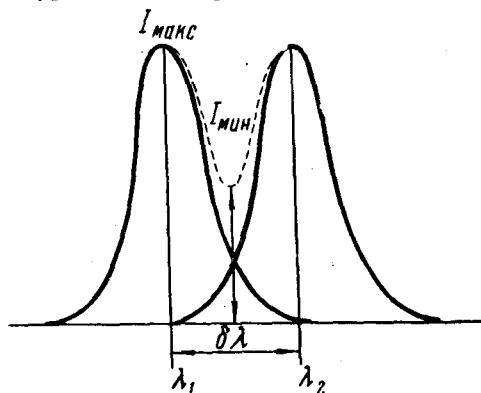


Рис. 17. Схема, иллюстрирующая различие двух близких спектральных линий

интенсивности I_{\min} между двумя максимумами I_{\max} . По Д. С. Рождественскому, величина

$$v = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{0,5(I_{\max} + I_{\min})}$$

может явиться

критерием различения двух линий, если выбрать какое-то предельное значение v_0 этой величины. Оно зависит от условий наблюдения; так, глаз может заметить разницу в интенсивностях в 5%, контрастная фотографическая пластинка — еще меньшую разницу. Поэтому в каждом отдельном случае желательно на опыте определить разрешающую способность, пользуясь спектром с большим числом близких спектральных линий (спектр Fe, вращательная

структура в электронно-колебательных спектрах молекул CN, AlO и др.). Если мы определим таким образом минимальный интервал длин волн $\delta\lambda$, на котором еще можно различить две близкие линии, положив в основу различения заранее выбранный критерий различения v_0 , то величина $R = \frac{\lambda}{\delta\lambda}$ даст коли-

чественную меру разрешающей способности. Однако для каждого спектрального прибора можно определить некоторую теоретическую разрешающую способность, которая может быть достигнута при бесконечно тонкой щели, в отсутствие дефектов оптики, когда инструментальный контур прибора определяется только дифракцией на прямоугольном отверстии диспергирующей системы (критерий Рэлея). В этом случае две линии одинаковой интенсивности должны находиться так близко друг к другу, что главный максимум одной линии располагается над первым дифракционным минимумом второй линии. Расстояние $\delta\lambda$ равно расстоянию первого дифракционного минимума от главного максимума. При этом провал в середине двойного контура составляет примерно 20% максимальной интенсивности (точнее, критерий различения $v_0 = 0,21$). Пусть ширина действующего отверстия диспергирующей системы равна a , тогда угловое расстояние между двумя предельно близкими линиями в этом случае $\delta\theta = \frac{\lambda}{a}$ (поло-

жение первого дифракционного минимума). Принимая во внимание угловую дисперсию диспергирующей системы, выразим это угловое расстояние в единицах длин волн $\delta\theta = \frac{d\theta}{d\lambda} \cdot \delta\lambda$. Отсюда для величины теоретической разрешающей способности получаем:

$$R = a \cdot \frac{d\theta}{d\lambda}, \quad (2.6)$$

т. е. разрешающая способность определяется действующим отверстием a диспергирующей системы и ее угловой дисперсией.

В приведенном рассмотрении мы не вводили ограничений, соответствующих отдельным типам диспергирующих систем; поэтому выражение (2.6) имеет общую силу как для призмённых систем, так и для систем с дифракционными решетками. Введя в рассмотрение элементы, соответствующие конкретным диспергирующим системам, получим соответствующие выражения для R .

Призмённая система (рис. 18). Выразим действующее отверстие призмы $BD = a$ через элементы призмы; считаем, что последняя призма диспергирующей системы определяет это отверстие. При симметричном ходе луча через призму (ограничимся только этим случаем) угол падения луча на последнюю грань $i = \frac{\delta}{2}$, угол преломления r определится из закона преломления $n \cdot \sin \frac{\delta}{2} = \sin r$. Обратившись к (2.1),

видим, что $r = \frac{\delta + \theta}{2}$. Величину a определим через грань CB ,

$a = CB \cdot \cos \frac{\delta + \theta}{2}$; имея в виду, что половина основания $\frac{b}{2} = CB \cdot \sin \frac{\delta}{2}$,

получаем: $a = \frac{b}{2} \frac{\cos \frac{\delta + \theta}{2}}{\sin \frac{\delta}{2}}$. Используя полученное выражение для

a и (2.4) для угловой дисперсии, получаем $R = bk \frac{dn}{d\lambda}$.

Таким образом, теоретическая разрешающая способность призмённой системы, определенная по критерию Рэлея, возрастает в коротковолновой части спектра в связи с ростом дисперсии показателя преломления; кроме того, она пропорциональна числу призм в диспергирующей системе и величине основания призм b .

Дифракционная диспергирующая система. В этом случае действующее отверстие a определяется через базу решетки (длину нарезанной части), равную $B = Nd$, где N — общее число штрихов решетки, $a = Nd \cos \beta$. Используя выражение (2.4а) для угловой дисперсии, легко получаем, что $R = Nm$, т. е. теоретическая разрешающая способность прибора с дифракционной решеткой постоянна в пределах спектра одного порядка.

Отметим, что теоретическая разрешающая способность однопризмённого спектрального прибора достигает значений от 5000 в длинноволновой части до 60 000 в коротковолновой, в то время как для дифракционной решетки ($B = 150$ мм и 600 штрихов/мм) в первом порядке по всему спектру $R = 90 000$. Таким образом, по разрешающей способности спектрографы с дифракционными решетками обычно превосходят спектрографы с призмёнными системами. Только для многопризмённых спектральных приборов с большими размерами призм R достигает значений 100 000 и больше. Однако такие приборы являются уникальными (например, спектрограф ИСП-67), в то время как приборы с дифракционными решетками равной разрешающей способности являются приборами массового производства.

Мы уже отмечали, что разрешающая способность спектрального

прибора зависит от ширины входной щели. Не входя в подробности этой зависимости, отметим, что практически удобно ввести понятие *нормальной ширины щели*, при которой разрешающая способность снижается на 20% по сравнению с предельной. Спектральное изображение щели такой ширины имеет ширину, равную половине ширины дифракционного изображения при бесконечно узкой щели. Угловая ширина этого изображения равна $\frac{\lambda}{a}$, где a — действующее отверстие диспергирующей системы. Линейная ширина в плоскости спектра равна $f_2 \cdot \frac{\lambda}{a}$ (примем $\epsilon = 90^\circ$). Увеличение фокусирующей оптики спектрографа равно отношению фокусных расстояний камерного и кол-

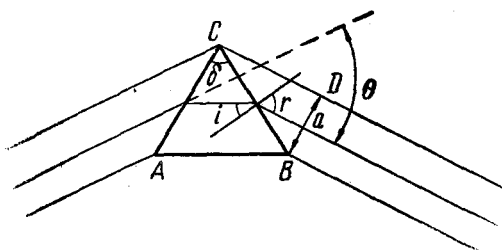


Рис. 18. Определение действующего отверстия спектральной призмы

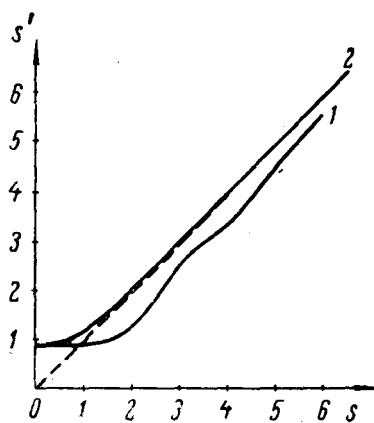


Рис. 19. Полуширина спектральной линии при изменении ширины щели в случае: 1 — когерентного и 2 — некогерентного освещения щели

лиматорного объективов f_2/f_1 ; отсюда нормальная ширина щели $s_0 = f_1 \frac{\lambda}{a} = k_1 \lambda$, где через k_1 обозначена обратная величина относительного отверстия со стороны коллиматора. Мы видим, что нормальная ширина щели для всех спектральных приборов пропорциональна длине волны рассматриваемого участка спектра. Необходимо добавить, что для больших спектральных приборов теоретическая разрешающая способность не всегда полностью используется; предел ставит зернистая структура фотографической эмульсии, которая определяет разрешающую способность фотографической пластинки.

Наиболее употребительные фотографические пластинки разрешают получать 50—100 *штрихов/мм*, т. е. позволяют видеть раздельно линии, удаленные на 0,02—0,01 мм друг от друга. При обратной линейной дисперсии прибора ДФС-13, равной 4 Å/мм, это удаление соответствует $\delta\lambda = 0,08—0,04$ Å. Для λ 3000 Å получаем разрешающую способность, равную 37 000 или 75 000 соответственно, в то время как теоретическая разрешающая способность этого прибора составляет 72 000. Реальная разрешающая способность спектрального прибора определяется инструментальной шириной спектральной линии, которая зависит главным образом от ширины щели прибора и характера освещения этой щели источником света. Мы предполагаем при этом, что ошибки оптики

прибора невелики. Пусть ширина щели спектрографа s , ширина геометрического изображения с учетом увеличения оптической системы $s' = s \frac{f_2}{f_1}$. Это изображение не имеет резких краев вследствие

дифракции внутри прибора. Рассмотрим два крайних случая освещения щели: 1) освещение от удаленного источника, без дополнительной линзы, когда через щель проходит когерентный участок плоской волны от источника (когерентное освещение), и 2) на щели при помощи линзы с большим относительным отверстием получается точное изображение источника, и щель является как бы самосветящейся. В этих двух случаях можно произвести точный расчет контура спектральной линии и определить ее полуширину.

На рис. 19 представлены результаты расчета. По оси ординат отложена ширина входной щели в единицах нормальной ширины, по оси абсцисс — полуширина изображения в тех же единицах с учетом увеличения оптической системы спектрографа. Пунктиром нанесена зависимость геометрических величин щели и ее изображения. Кривые на рис. 19 показывают, что при когерентном освещении контур спектральной линии всегда уже геометрического изображения щели, что приводит к повышению разрешающей способности по сравнению с некогерентным освещением. Особенно интересно, что при нормальной ширине щели в этом случае не происходит заметного падения разрешающей способности по сравнению с бесконечно тонкой щелью. Вместе с тем при когерентном освещении щели на краях изображения щели образуются максимумы освещенности, особенно заметные при ширине входной щели больше 4-кратной нормальной ширины. Во всех других случаях освещения щели получаются некоторые промежуточные значения полуширины контура спектральной линии.

Светосила спектральных приборов

Светосила прибора определяется величиной лучистого потока, прошедшего через прибор и достигшего поверхности спектра. Для спектрографов этот лучистый поток создает на фотографической пластинке освещенность; для визуального прибора освещенность создается на сетчатке глаза наблюдателя; для фотоэлектрического прибора имеет значение весь лучистый поток, достигающий фотокатода приемника.

Светосила спектрографа. Допустим, что входная щель спектрографа ширины s и высоты l освещена при помощи какой-то осветительной системы и обладает яркостью B_λ ; допустим далее, что лучистый поток, входящий через щель, заполняет без потерь действующее отверстие спектральной системы диаметра a (если отверстие прямоугольное, берем диаметр равновеликого круга). Пусть коэффициент прозрачности прибора T_λ . Будем рассматривать освещенность на пластинке для некоторого спектрального интервала $\Delta\lambda$. Тогда для лучистого потока, достигающего пластинки, имеем:

$$\Phi_\lambda = B_\lambda l s \frac{\pi a^2}{4f_1^2} T_\lambda. \quad (2.7)$$

Освещенность на пластинке

$$E_\lambda = \frac{\Phi_\lambda}{l's'} = \frac{\pi}{4} B_\lambda T_\lambda \frac{a^2}{f_1^2} \frac{ls}{l's'}. \quad (2.8)$$

В соответствии с увеличением фокусирующей системы спектрографа $l' = l \frac{f_2}{f_1}$, а для ширины s' изображения щели необходимо учесть дополнительное его уширение за счет спектрального интервала $\Delta\lambda$. Мы имеем в этом случае $s' = s \frac{f_2}{f_1} + \Delta\lambda \frac{dl}{d\lambda}$ и вместо (2.8) получаем:

$$E_\lambda = \frac{\pi}{4} B_\lambda T_\lambda \frac{a^2}{f_2^2} \frac{s}{s + \Delta\lambda \frac{dl}{d\lambda} \frac{f_1}{f_2}}. \quad (2.8a)$$

Из этого выражения следует, что освещенность спектра на фотографической пластинке зависит от ширины щели даже для отдельных спектральных линий. Рассмотрим некоторые предельные случаи.

а) Щель s спектрографа значительно уже спектрального интервала $\Delta\lambda$, соответствующего спектральной линии. В этом случае величиной s в знаменателе выражения (2.8a) можно пренебречь, и освещенность E_λ растет пропорционально ширине щели.

б) При расширении щели мы достигаем такого положения, когда ширина s щели становится много больше линейной протяженности спектрального интервала; тогда в знаменателе выражения (2.8a) можно пренебречь вторым членом и для освещенности E_λ получаем постоянное значение, не зависящее от ширины щели:

$$E_\lambda = \frac{\pi}{4} B_\lambda T_\lambda \left(\frac{a}{f_2} \right)^2. \quad (2.8б)$$

Графически оба эти случая представлены на рис. 20 кривой 2. Различные спектральные линии в зависимости от их ширины $\Delta\lambda$ будут давать подобный рост освещенности: чем меньше $\Delta\lambda$, тем быстрее при увеличении ширины щели достигается постоянная величина освещенности.

в) Если спектральный интервал $\Delta\lambda$ настолько велик (сплошной спектр), что никогда величина s в знаменателе (2.8a) не превзойдет второй член, то освещенность E_λ непрерывно возрастает с увеличением ширины щели (рис. 20, кривая 3) и равна

$$E_\lambda = \frac{\pi}{4} B_\lambda T_\lambda \frac{a^2}{f_1 f_2} \frac{s}{\Delta\lambda} \frac{d\lambda}{d\lambda}. \quad (2.8в)$$

Рис. 20. Изменение освещенности на фотографической пластинке в спектрографе при изменении ширины входной щели: 1 — для бесконечно тонкой спектральной линии; 2 — для спектральной линии ширины $\Delta\lambda$; 3 — для сплошного спектра

относительного отверстия надо брать не диаметр объектива камеры (как это часто делается), а диаметр круга, равновеликого площади действующего отверстия. Иногда таким действующим отверстием является объектив коллиматора, диаметр которого обычно меньше диаметра объектива камеры.

Изложенное показывает, что для правильного воспроизведения интенсивности спектральной линии в фотографическом изображении

необходимо выбирать такую ширину щели, чтобы выйти на горизонтальный участок кривой 2 (рис. 20). Вместе с тем чрезмерное увеличение ширины щели не приводит к повышению освещенности для спектральных линий, в то время как сильно возрастает интенсивность сплошного фона, часто наблюдаемого в спектрах таких источников, как электрическая дуга и искра.

Интенсивность сплошного фона в спектре можно значительно снизить, если перейти к спектральному прибору с большей линейной дисперсией $\frac{dl}{d\lambda}$, как это следует из (2.8в). Поэтому при помощи ди-

фракционного спектрографа ДФС-13 можно обнаруживать более слабые линии на сплошном фоне спектра, чем с приборами меньшей дисперсии. Это обстоятельство особенно важно для фотоэлектрических методов анализа, когда выходная щель фотоэлектрического спектрального прибора берется несколько больше ширины спектральной линии.

Качество изображения спектральных линий также влияет на величину отношения интенсивности линии к интенсивности фона. Известно, что призменные спектрографы дают более широкий инструментальный контур, чем спектрографы с дифракционными решетками. Это имеет место вследствие разных причин: косое расположение пластинки относительно оси камеры, неоднородность оптических материалов при большой длине пути света в призмах и объективах, местные погрешности изготовления оптических поверхностей, невозможность точного совмещения поверхности фотографической пластинки или пленки с поверхностью спектра, которая вследствие аберраций оптической системы обладает довольно сложным профилем. Поэтому при пользовании спектрографами с дифракционными решетками также и по этой причине повышается чувствительность определения следов элементов.

Светосила монохроматора определяется выражением (2.7), если высота l' выходной щели и ее ширина s' таковы, что через выходную щель проходит весь лучистый поток, входящий в монохроматор в спектральном интервале, соответствующем измеряемой спектральной линии или ширине входной щели (в случае сплошных спектров). В этом случае приемник излучения регистрирует весь лучистый поток, если только пучок лучей, проходящий через выходную щель, полностью попадает на поверхность приемника. Иногда целесообразно в этом случае за выходной щелью ставить линзу, отображающую действующее отверстие монохроматора на поверхность приемника (например, фотокатод) с соответствующим уменьшением. Для увеличения лучистого потока необходимо, в соответствии с (2.7), увеличивать угловые размеры l/f_1 и s/f_1 входной щели и площадь действующего отверстия. Однако при регистрации линейчатых спектров увеличению входной щели могут поставить предел соседние спектральные линии, энергия которых будет добавляться к измеряемому лучистому потоку и искажать результаты. Остается тогда одна возможность — увеличение высоты щели, что и осуществляют в приборах с фотоэлектрической регистрацией.

При прохождении через монохроматор участка $\Delta\lambda$ сплошного спектра лучистый поток определяется несколько иначе. Пусть Φ_λ — лучистый поток, рассчитанный на единичный спектральный интервал и сохраняющий постоянное значение в пределах $\Delta\lambda$. Этот спектральный интервал определяется шириной s' выходной щели и линейной (или угловой) дисперсией:

$$\Delta\lambda = s' \frac{d\lambda}{dl} = \frac{s'}{f_2} \frac{d\lambda}{d\theta}.$$

Величина лучистого потока $\Phi_\lambda \Delta\lambda$ определится выражением

$$\Phi_\lambda \Delta\lambda = \frac{\pi}{4} B_\lambda T_\lambda \frac{l}{f_1} \cdot \frac{s}{f_1} \cdot \frac{s'}{f_2} \cdot \frac{d\lambda}{d\theta} \cdot a^2. \quad (2.9)$$

Если размеры выходной щели соответствуют размерам входной (что обычно осуществляется для монохроматоров), т. е. $s' = s \cdot \frac{f_2}{f_1}$, то выражение (2.9) несколько упрощается и дает следующую зависимость величины лучистого потока от квадрата ширины входной щели:

$$\Phi_\lambda \Delta\lambda = \frac{\pi}{4} B_\lambda T_\lambda \frac{l}{f_1} \left(\frac{s}{f_1} \right)^2 \frac{d\lambda}{d\theta} a^2. \quad (2.9a)$$

Кроме того, как видно из (2.9a), лучистый поток существенным образом зависит от угловой дисперсии диспергирующей системы и от квадрата диаметра действующего отверстия. Сравнение выражений (2.7) и (2.9a) показывает, что измеряемый лучистый поток для отдельной спектральной линии с увеличением ширины щели растет медленнее, чем для сплошного спектра. Это обстоятельство при исследовании линейчатых спектров может поставить предел увеличению ширины щели, если в изучаемом спектре имеется значительный сплошной фон. С такими обстоятельствами мы встречаемся, например, при применении фотоэлектрических методов эмиссионного спектрального анализа.

Светосила спектроскопа. В спектроскопе глаз рассматривает спектр через окуляр зрительной трубы, поставленной за диспергирующей системой. Зрительная труба имеет выходной зрачок диаметра d_1 , с которым во время наблюдения совмещается зрачок глаза наблюдателя диаметра d_2 . На сетчатке глаза получается изображение спектра с дополнительным увеличением за счет оптической системы окуляр — глаз наблюдателя. Это дополнительное увеличение равно f_4/f_3 — отношению фокусного расстояния f_4 глаза (приведенного к воздуху) и фокусного расстояния f_3 окуляра зрительной трубы. Для подсчета освещенности на сетчатке глаза необходимо учесть прозрачность τ_λ глазных сред. Если l'' и s'' — высота и ширина изображения щели спектроскопа на сетчатке глаза, то для освещенности из (2.8) получаем:

$$E_\lambda = \frac{\pi}{4} B_\lambda T_\lambda \tau_\lambda \frac{a^2}{f_1^2} \frac{ls}{l's'} \frac{l's'}{l''s''} = \frac{\pi}{4} B_\lambda T_\lambda \tau_\lambda \left(\frac{a}{f_2} \right)^2 \left(\frac{f_3}{f_4} \right)^2. \quad (2.10)$$

При этом считаем, что ширина спектральной линии определяется геометрическим увеличением изображения входной щели спектроскопа. Мы видим здесь, что переход к окуляру с большим фокусным расстоянием f_3 (окуляр меньшего увеличения) увеличивает освещенность, и мы воспринимаем спектр более ярким.

Следует отметить, что эта формула справедлива только в том случае, если зрачок глаза больше выходного зрачка зрительной трубы, т. е. $d_1 < d_2$. Если же $d_1 > d_2$, то зрачок глаза определяет действующее отверстие спектроскопа, которое становится теперь равным $a' = d_2 \frac{f_2}{f_3}$. Подстановка этого значения a' вместо a в (2.10) дает:

$$E_\lambda = \frac{\pi}{4} B_\lambda T_\lambda \tau_\lambda \left(\frac{d_2}{f_4} \right)^2, \quad (2.10a)$$

т. е. освещенность изображения на сетчатке глаза определяется величиной зрачка глаза. Естественно, что такие условия работы со спектроскопом невыгодны, так как освещенность на сетчатке становится слиш-

ком малой, если наблюдения ведутся в ярко освещенном помещении (зрачок глаза при этом уменьшается). Если же опыт производится в полутемном помещении, зрачок глаза увеличивается и может стать больше выходного отверстия зрительной трубы спектроскопа; становится действительной формула (2.10). Из этого, в частности, следует, что работа со спектроскопом не должна производиться в ярко освещенном помещении и в промежутках между наблюдениями нельзя подвергать глаз яркому освещению.

Для получения правильного представления о зрительном восприятии различных участков спектра необходимо в (2.10) и (2.10а) ввести коэффициент, определяющий спектральную чувствительность глаза. Кроме того, вышеприведенные соотношения справедливы для случая бесконечно тонкой спектральной щели. Если же рассматриваемая спектральная линия имеет некоторую ширину $\Delta\lambda$ или речь идет о сплошном спектре, то в полной мере проявляется описанное выше влияние ширины входной щели (рис. 20).

§ 9. ИСТОЧНИКИ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ ПРИ ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

Разнообразие источников возбуждения спектров, применяемых при эмиссионном спектральном анализе, непрерывно увеличивается. Вместе с тем увеличиваются и наши знания о процессах, происходящих в этих источниках. Знания эти весьма важны для понимания сущности методов количественного спектрального анализа: процессы, происходящие на электродах, определяют характер поступления вещества в зону разряда; состояние плазмы источника определяет излучение энергии аналитической пары спектральных линий. Поэтому процессы в источниках возбуждения спектров являются предметом интенсивного изучения, особенно в последние 10—15 лет. Рассмотрим основные типы источников и направление их развития.

Газовое пламя давно применяется для анализа растворов и возбуждения свечения элементов с низкими потенциалами возбуждения, главным образом щелочных и щелочноземельных. В этих целях необходимо иметь горючий газ, обычно в баллонах (ацетилен, метан, водород и др.), и окислитель (в баллонах или от компрессора — воздух, кислород). Различные горючие смеси дают разные температуры пламени. Так, ацетилен с воздухом дает температуру 2600°K , ацетилен с кислородом 3400°K . Пламя с более высокой температурой позволяет обнаруживать элементы с более высокими потенциалами возбуждения резонансных линий.

Для получения пламени используются специальные горелки, куда раздельно поступают составляющие горючей смеси. На рис. 21 представлен один из типов такой горелки. Образование горючей смеси происходит непосредственно перед выходом газов из горелки. В поток газа окислителя распылителем вбрызгивается исследуемый раствор в виде мелкого тумана; этот туман увлекается потоком газа и поступает в зону горения.

При работе с газовым пламенем необходимо соблюдать правила техники безопасности; в частности, редукторы у газовых баллонов должны быть вполне исправными и не давать утечки газов, сами баллоны должны находиться в специальном помещении; на пути потока горючего газа должна помещаться предохранительная металлическая сетка для предотвращения перекидывания пламени из горелки на горючий газ.

Газовое пламя состоит из двух резко различающихся частей: внутреннего конуса, образующийся непосредственно у выхода из горелки, является зоной неравновесного горения; здесь происходят испарение распыленного раствора, диссоциация молекул, образование радикалов. Внешняя зона пламени является зоной равновесного термического возбуждения, где происходит свечение составных частей раствора и радикалов (обычно OH , CH , C_2 , иногда галоидных соединений щелочноземельных элементов и др., если галоидные соединения присутствуют в растворе). Чем выше температура пламени, тем большее число элемен-

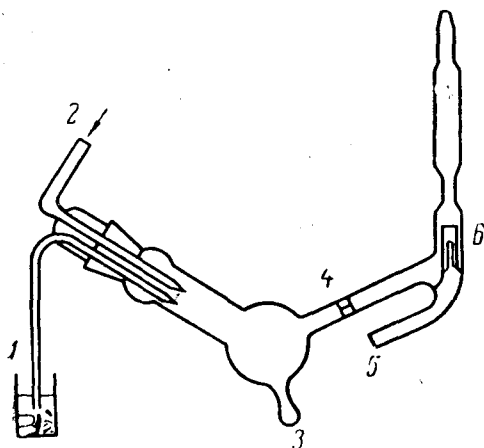


Рис. 21. Схема распылителя с газовой горелкой: 1 — капилляр для введения раствора; 2 — поступление воздуха; 3 — сток излишнего раствора; 4 — соединительная трубка; 5 — поступление газа; 6 — горелка

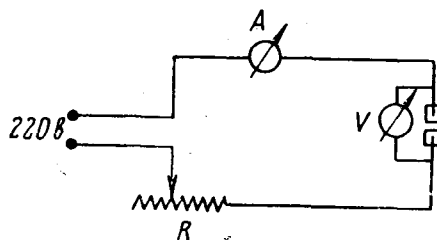


Рис. 22. Схема электрической дуги постоянного тока

тов возбуждается к свечению и становится доступным для определения. Пропускание через пламя импульсного высоковольтного разряда позволяет возбуждать атомы почти всех элементов. Установки для получения газового пламени позволяют легко обеспечить стабильное поступление составляющих горючей смеси и высокую стабильность свече-

ния пламени. Это дает возможность применять фотоэлектрическую методику фотометрирования отдельных спектральных линий, выделяемых либо монохроматическими фильтрами (например, интерференционными), либо монохроматорами; на этом основаны методы пламенной фотометрии и спектрофотометрии.

Дуга постоянного тока применяется для анализа порошковых проб. Схема питания этой дуги изображена на рис. 22. Дуга постоянного тока обладает падающей вольтамперной характеристикой, т. е. при увеличении силы тока напряжение на электродах дуги падает. Случайные колебания силы тока приводят к неустойчивому режиму горения дуги, к колебаниям интенсивности спектра в целом и отдельных спектральных линий. Для силы тока I в цепи дуги можно написать закон Ома в следующем виде: $I = \frac{V}{R_6 + R_d}$, где V — питающее напряжение, R_6 — бал-

ластное сопротивление и R_d — сопротивление дугового промежутка. Колебания силы тока вызываются случайными изменениями сопротивления R_d , происходящими от изменения длины дуги, от случайного поступления большого количества вещества в зону разряда. Из закона Ома следует, что для снижения колебаний силы тока необходимо иметь балластное сопротивление $R_6 \gg R_d$. При этом одновременно надо поднять и питающее напряжение V . Опыт показывает, что уже при $V \geq 200$ в наблюдается достаточная устойчивость горения дуги. Сила

тока выбирается в зависимости от конкретной задачи; обычно берется 5—6а, при анализе порошков — 10—20а.

Разность потенциалов на электродах дуги зависит от материала электродов; при чистых угольных (графитовых) электродах она достигает 70 в, для металлических электродов снижается до 40—50 в. Остальное падение напряжения приходится на балластное сопротивление.

Зажигание дуги постоянного тока можно осуществить путем соприкосновения электродов или путем пропускания между электродами высокочастотной искры, используемой и для зажигания дуги переменного тока (см. ниже). При соприкосновении электродов происходит интенсивное разогревание небольших участков электродов, откуда начинается эмиссия электронов

(с катода), при разведении электродов вспыхивает дуга. Электроны, покидающие катод, приобретают значительную энергию, проходя катодное падение напряжения, ионизуют газ в межэлектродном промежутке, двигаются к аноду и разогревают его, обеспечивая испарение вещества из анодного кратера. Встречный поток ионов идет к катоду и поддерживает его высокую температуру. Таким образом устанавливается постоянное горение дуги.

При зажигании с помощью высокочастотной искры в промежутке между электродами создается проводящая плазма, обеспечивающая прохождение разрядного тока, который разогревает анод и катод дуги; в дальнейшем дуга не нуждается в поддерживании, и высокочастотная искра может быть отключена.

Угольная дуга с графитовыми электродами создает хорошие условия для испарения тугоплавких соединений, вводимых в канал положительного электрода. Во время горения дуги на конце положительного электрода (анода) температура достигает почти 3900° К и быстро спадает вдоль оси электрода; так, на расстоянии 10 мм от конца электрода температура едва составляет 1500° К. Конец отрицательного электрода имеет более низкую температуру — около 3300° К при очень ограниченном размере катодного пятна.

При повышении тока в дуге температура плазмы дуги несколько повышается. Однако она существенным образом зависит от потенциала ионизации атомов, находящихся в плазме; эта зависимость представлена графически на рис. 23.

Введение в плазму дуги легко ионизируемых элементов (К, Na и др.) снижает разность потенциалов на электродах дуги и понижает температуру плазмы. Физический смысл этого явления заключается в следующем. Для обеспечения проводимости плазмы при заданном токе необходимо иметь соответствующее количество электронов, которые создаются в плазме за счет термической ионизации атомов. Если в плаз-

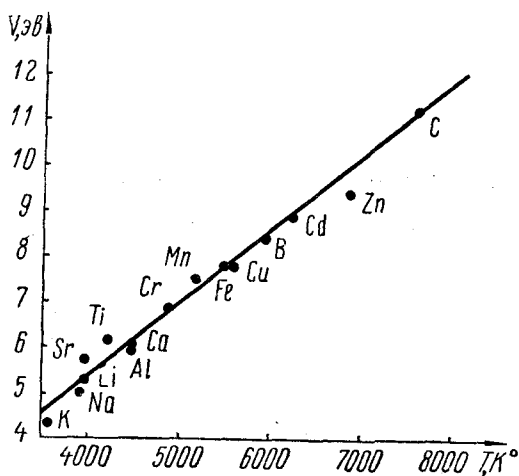


Рис. 23. Зависимость температуры плазмы дуги от потенциала ионизации элементов

ме находятся атомы с высоким потенциалом ионизации, то для получения нужного количества электронов необходима более высокая температура, как это следует из формулы Саха (1.6). Указанное свойство плазмы дуги приводит к важному для количественного спектрального анализа выводу: при горении проб различного состава в плазме будут устанавливаться разные температуры, что приведет к изменению интенсивностей спектральных линий (поскольку эти интенсивности в плазме дуги при наличии термодинамического равновесия определяются формулой Больцмана (1.2)) и, следовательно, к погрешностям количественного определения.

Такие изменения температуры плазмы можно в значительной степени сгладить, если в пробу ввести значительное количество легко ионизируемых элементов натрия, лития или калия в виде галоидных солей или других легко диссоциирующих соединений. Эти атомы снижают температуру плазмы, которая становится слабо чувствительной к изменениям состава пробы, малым по сравнению с количеством этих элементов (спектроскопический буфер).

Необходимо отметить, что прочность химических соединений, вводимых в плазму дуги, также влияет на температуру плазмы, однако это влияние несколько слабее, чем влияние ионизационных потенциалов атомов.

Для решения задач эмиссионного спектрального анализа большое значение имеет знание распределения атомов и ионов в облаке разряда. Подача вещества в зону разряда часто осуществляется за счет испарения пробы, введенной в канал анода. Скорость испарения определяется реакциями, происходящими при высоких температурах анода, и летучестью образовавшихся химических соединений и элементов. Соединения различных элементов можно расположить в ряд по мере снижения летучести. Например, для окислов некоторых элементов наблюдается следующая последовательность появления спектральных линий: Zn, Pb, Mo, W, Mn, Mg, Fe, Si, Al, Nb, Ta. При анализе сложных проб имеет место фракционное поступление элементов в зону разряда. Поэтому для получения представления о полном составе пробы необходимо обеспечивать полное выгорание пробы из углубления анода. Обычно в этих случаях делают несколько снимков спектра: первый спектр снимается в первые стадии горения дуги, затем, не прекращая горения дуги, передвигают кассету спектрографа в новое положение и делают новый снимок; наконец, при третьем положении кассеты снимают спектр последних стадий выгорания. В этом случае на первом спектре появятся линии легколетучих элементов, на третьем — труднолетучих, на втором — промежуточных. Можно было бы снять один спектр за все время горения пробы, однако такой спектр будет очень интенсивным с сильным фоном; при наличии многих линий возникнет большая вероятность наложения линий различных элементов, так как труднолетучие элементы дают обычно большое число линий.

Фракционирование составляющих пробы можно ускорить и обеспечить преимущественное поступление всех примесей с большей летучестью; для этого в порошок пробы вводятся в количестве 2—4% от пробы очень легко летучие окислы (например, окись галлия) в качестве так называемого *носителя*. Интенсивное испарение этого окисла способствует более энергичному поступлению в разряд всех легколетучих составляющих. Присутствие большого количества атомов носителя в зоне разряда существенно снижает диффузию атомов легколетучих составляющих пробы из зоны разряда. Основной же элемент при этом почти не поступает в зону разряда и не загромождает спектр большим

количеством своих линий. Фракционность испарения можно несколько снизить, если пробу разбавить примерно вдвое графитовым порошком. Наличие этого порошка затрудняет спекание крупинки пробы в сплошной королек и способствует восстановлению окислов до металла.

При анализе порошковой пробы сложного состава необходимо предварительно исследовать процесс испарения (фотографируя на движущуюся пластинку или получая серии спектров за время горения дуги) и установить время поступления подлежащих анализу элементов, т. е. построить кривые выгорания.

Фракционность поступления составляющих пробы из углубления в аноде вызывает серьезные затруднения при проведении количественного анализа, так как сильно сжижает его точность.

Значительно более однородное поступление вещества наблюдается при нанесении пробы (из раствора) тонким слоем на поверхность угольного электрода, предварительно обработанного 3%-ным раствором полистирола в бензоле и высушенного. Достаточно однородное возбуждение составляющих сложной пробы наблюдается также, если сыпать порошок пробы через пламя горизонтально горящей дуги постоянного или переменного тока.

Общая концентрация атомов пробы в зоне дугового разряда невелика; непосредственное ее измерение показывает, что атомы пробы составляют всего лишь несколько процентов от общего количества частиц газа в пламени. Распределение этих атомов по оси разряда и по сечению имеет свои особенности. По сечению дуги при концентрациях ниже 10^{14} см^{-3} нейтральные атомы металлов распределены преимущественно в кольцевой наружной зоне; в направлении к оси разряда концентрация их несколько падает за счет более высокой температуры и большей степени ионизации. При концентрациях порядка 10^{15} см^{-3} и выше минимум на оси разряда исчезает и наблюдается достаточно равномерное распределение атомов по сечению разряда; на внешних границах разряда, естественно, наблюдается резкое падение концентрации атомов.

Вдоль оси разряда распределение атомов также изменяется; при введении пробы в канал анода около анода и на значительном протяжении к катоду концентрация атомов остается неизменной, и только на $1/5$ длины промежутка непосредственно около катода наблюдается повышение этой концентрации в несколько раз. Обнаруживается, таким образом, прикатодный слой, обогащенный атомами пробы. При введении пробы в катод в прикатодном слое также наблюдается повышение концентрации элементов пробы, однако оно вполне естественно, так как испарение производится из катода. Повышение концентрации атомов около катода оправдывает уже давно применяемый способ анализа в прикатодном слое.

Электрическая дуга переменного тока нашла широкое применение в качественном и особенно в количественном анализе. Дуга переменного тока в паузах тока гаснет, так как катод успевает остыть настолько, что прекращается термоэлектронная эмиссия. Только графитовые электроды, обладающие очень низкой теплопроводностью, позволяют получать длительно горящую дугу переменного тока. В случае металлических электродов дуга должна каждый раз зажигаться высоковольтным импульсом небольшой мощности. Схема такой дуги представлена на рис. 24. В контуре *I* при пробое промежутка A_1 создается высокочастотный колебательный разряд, который через трансформатор T_2 передается в контур *II* с повышением напряжения. Прохождение высокочастотного разряда в аналитическом промежутке A_2 создает в нем про-

водимость, достаточную, чтобы через этот промежуток пошел ток низкого напряжения и силы, определяемой сопротивлением R_2 и сопротивлением промежутка. Емкость C_2 ($\sim 1 \mu\text{ф}$) служит для предохранения сети низкого напряжения от высокого напряжения высокой частоты и для подачи этого напряжения на электроды. Высокоомное сопротивление R_3 затягивает процесс зарядки конденсатора C_1 и обеспечивает в каждый полупериод переменного тока однократный разряд через промежуток A_1 и тем самым однократный поджиг дугового разряда в аналитическом промежутке A_2 . Длительность отдельной вспышки дугового разряда достигает $7 \cdot 10^{-3}$ сек при 50-периодном токе; эта продолжительность несколько сокращается, если момент поджига перемещается к максимуму питающего напряжения.

Длительность вспышки разряда резко сокращается, если параллельно блокирующему конденсатору C_2 подключить батарею конденса-

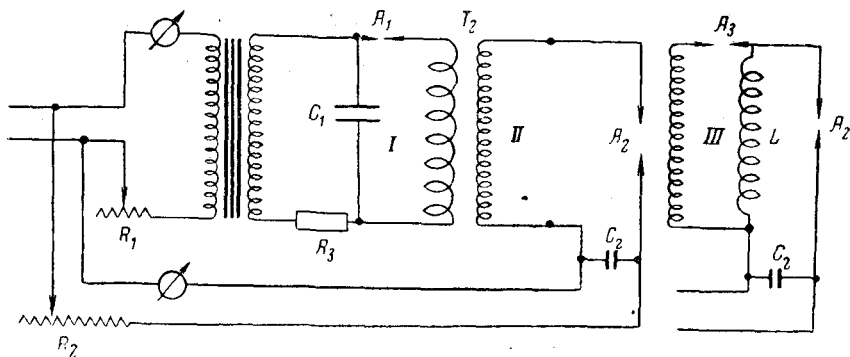


Рис. 24. Схема электрической дуги переменного тока:
III — приставка для получения «жесткого» искрового разряда

торов общей емкостью несколько десятков микрофард. В этом случае к моменту прохождения в промежутке A_2 высоковольтного поджигающего импульса в этой емкости накапливается большое количество электричества. Поджигающий импульс разряжает эту емкость через промежуток A_2 , где создается аperiодический импульсный разряд большой мощности длительностью порядка 100 мсек. По характеру возбуждаемого спектра этот разряд приближается к искровому, почему и называется *низковольтной искрой*. В таком разряде осуществляются условия возбуждения чувствительных линий ряда металлоидов (углерод, галоиды и др.), имеющих высокие потенциалы возбуждения. Эффект возбуждения этих линий существенным образом зависит от индуктивности в контуре промежутка A_2 . На рис. 24 справа дана схема приставки (III), устанавливаемой вместо контура II, которая обеспечивает получение очень «жесткого» искрового разряда, содержит минимальную индуктивность L и дополнительный разрядный промежуток A_3 .

В практике спектрального анализа используется генератор дуги переменного тока и низковольтной искры ДГ-2. В основе его устройства лежит схема рис. 24. Генератор ДГ-2 отличается от прежних моделей тем, что он не дает радиопомех в эфир при использовании закрытых штативов для электродов. Внешний его вид представлен на рис. 25.

При увеличении дополнительной емкости до нескольких тысяч микрофард создается мощный импульсный разряд, сильно разрушающий поверхность электродов, но обладающий такой яркостью, что часто достаточно одного единичного импульса, чтобы получить спектр, вполне

пригодный для проведения анализа. В таком импульсном разряде легко возбуждаются линии газов (O_2 , H_2 , N_2), находящихся в металлах. Кроме того, такой разряд можно локализовать, т. е. сосредоточить его на небольшом участке поверхности образца, особенно если поверхность образца смочить непроводящей жидкостью (маслом, водой). На рис. 26 изображена одна из простых схем возбуждения такого импульсного разряда. Зарядка конденсатора (емкостью до 2000 μf) производится при включении кнопки от сети 220 в через выпрямитель до напряжения 250—300 в. Разряд этого конденсатора через аналитический промежуток осуществляется включением (нажимом кнопки K_1) поджигающего импульса от схемы высокочастотного контура через дополнительный разрядный промежуток A_2 .

Высоковольтная конденсированная искра широко используется при количественном спектральном анализе. Простейшая схема такой искры дана на рис. 27,а. Для ее осуществления необходимо иметь высоковольтный трансформатор T на 12—15 кВ мощностью 400—500 Вт, емкость C порядка 0,02 μf и катушку индуктивности L порядка десятых долей миллигенри. Эта схема широко применялась для количественного спектрального анализа. Однако довольно быстро обнаружился существенный ее недостаток: нестабильность возбуждения свечения спектральных линий. Во время зарядки конденсатора C разность потенциалов образуется одновременно и на электродах аналитического промежутка A . Разряд конденсатора возникает тогда, когда напряжение на электродах достигает значения, достаточного для пробоя промежутка A .

Это напряжение, а следовательно, и энергия, запасенная в конденсаторе к моменту разряда, существенным образом зависят от электрической прочности промежутка, т. е. от состояния ионизации воздуха в нем, от качества поверхности электродов (шероховатая поверхность облегчает возникновение холодной эмиссии электронов), от расстояния между электродами. Другими словами, разряд в такой схеме является неуправляемым, и температура возбуждения спектральных линий в нем нестабильна.

Необходимо обеспечить прохождение разряда при вполне определен-

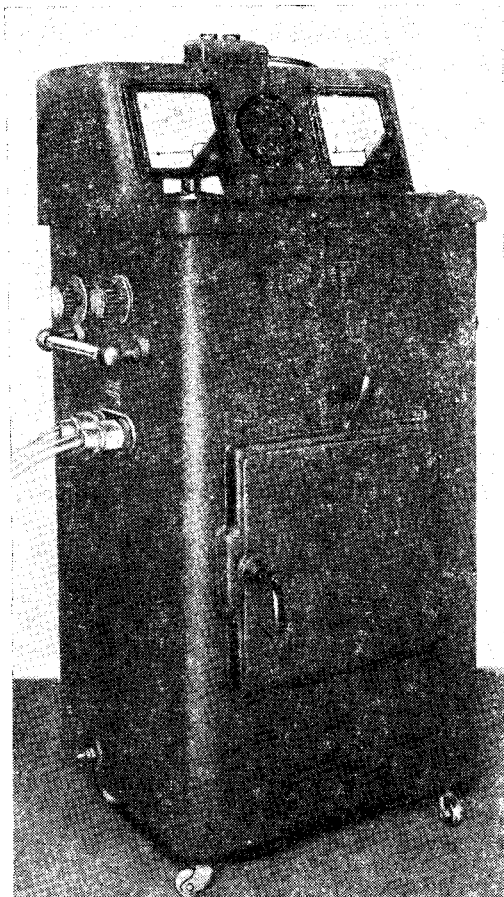


Рис. 25. Генератор ДГ-2

ном значении энергии, запасенной в конденсаторе C , для чего необходимо управлять моментом разряда конденсатора. Это управление осуществляется введением дополнительного искрового промежутка A_2 (рис. 27,б) последовательно с аналитическим A_1 ; последний шунтируется большим сопротивлением R_2 или индуктивностью. Во время зарядки конденсатора от сети с частотой 50 гц сопротивление R_2 проводит ток и на электродах A_1 не образуется разности потенциалов. Разряд конденсатора начинается пробоем постоянного во все время работы генератора промежутка A_2 . Для постоянства условий пробоя этот промежуток делается из вольфрамовых электродов. Возникающий при разряде конденсатора высокочастотный ток создает большое падение напряжения на сопротивлении R_2 (R_2 велико), вследствие чего возни-

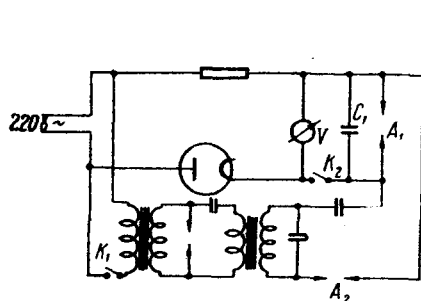


Рис. 26. Схема генератора импульсного разряда

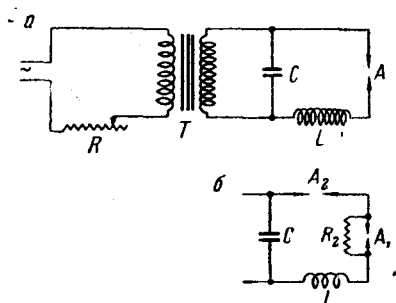


Рис. 27. Схема электрической конденсированной искры: а — простая схема; б — сложная схема искры с двумя промежутками

кает разность потенциалов на электродах A_1 и происходит пробой этого промежутка. Таким образом обеспечивается управление разрядом конденсатора и достаточное постоянство энергии, реализуемой в аналитическом промежутке. В практике спектрального анализа применяется генератор конденсированной искры ИГ-3, выпускаемый нашей промышленностью; конструктивно этот генератор собран так, что он не дает радиопомех в эфир при использовании закрытого штатива для электродов типа ШТ-9.

Искровой разряд состоит из двух стадий: пробойная стадия, когда формируется канал разряда (для этого по существу и нужно высокое напряжение), и стадия колебательного высокочастотного разряда низкого напряжения (высокочастотная дуга переменного тока с разностью потенциалов 40—70 в), в течение которого постепенно расходуется энергия, запасенная в конденсаторе во время его зарядки. Длительность пробойной стадии $10^{-8} - 10^{-7}$ сек, период колебаний колебательной стадии определяется параметрами контура и равен $T = 2\pi \sqrt{LC}$; длительность этой стадии достигает 10^{-4} сек.

В пробойной стадии и во время первых колебаний наблюдается свечение газа, заполняющего промежуток между электродами. В это же время начинается выделение вещества электродов в виде выброса факелов. Свечение факелов дает спектр вещества электродов. Около электродов температура факела определяется температурой канала разряда, совпадающего вблизи электродов с факелом разряда. Сильно ионизованный высокотемпературный (до 30 000° К и выше) канал разряда возбуждает свечение факела. По мере удаления от электродов факел несколько остывает (канал разряда может отойти в сторону); темпе-

ратура факела снижается до $10\,000^\circ\text{K}$, которая принимается обычно за температуру искрового разряда. Прямолинейный выброс факелов происходит с большой скоростью, достигающей нескольких километров в секунду.

Свечение отдельных спектральных линий в искровом разряде в сильной степени зависит от электрических параметров контура: индуктивности, емкости, омического сопротивления и напряжения, до которого заряжен конденсатор C . Напряжение и емкость конденсатора C определяют общее количество электрической энергии, запасаемой в нем к моменту пробоя промежутка между электродами. Эта энергия постепенно расходуется во время низковольтной высокочастотной стадии разряда на преодоление омического сопротивления контура (джоулево тепло), на нагревание электродов в процессе горения разряда, на испускание лучистой энергии, на окислительные и другие процессы, происходящие на электродах. Чем больше запасено энергии в конденсаторе, тем длительнее колебательная стадия разряда; следовательно, следует снижать омическое сопротивление контура, повышать емкость C и не снижать напряжения в контуре. Увеличение длительности колебательной стадии приводит к повышению интенсивности излучения искры и снижению экспозиции при фотографировании спектра, а также ускоряет процесс обработки электродов искрой, т. е. способствует сокращению времени, затрачиваемого на проведение анализа.

Индуктивность контура в очень сильной степени влияет на интенсивность искровых линий (линий ионов). Следует отметить, что искровые линии имеют максимум в первой стадии свечения факела, линии нейтральных атомов — в конце свечения факела, когда происходят интенсивная рекомбинация ионов и остывание факела. Наблюдается очень сильная зависимость относительной интенсивности искровой и дуговой линий каждого элемента от индуктивности контура. Менее значительные изменения относительной интенсивности наблюдаются при изменении емкости C конденсатора, изменении расстояния между электродами, сопротивлений контактов в искровом контуре, включая степень зажатия электродов в держателях штатива. Естественно, что такая изменчивость условий возбуждения приводит к ошибкам в анализе. Необходимо поэтому электрические параметры контура держать постоянными и установку электродов делать возможно более тщательно.

В спектре искры характер возбуждения можно контролировать по двум линиям: одной — искровой, другой — дуговой (*фикспара*); восстановление относительной интенсивности этой пары путем незначительного изменения индуктивности контура позволяет считать, что условия возбуждения достаточно идентичны. Следует, однако, помнить, что линии фикспары излучаются в различные моменты свечения факела; поэтому такой парой нельзя пользоваться для характеристики температуры возбуждения в факеле, используя формулу Больцмана.

В настоящее время особой фиксации условий возбуждения в искровом разряде не требуется; современные генераторы возбуждения искры работают достаточно стабильно при соблюдении, однако, тщательности и воспроизводимости в установке электродов.

Во время действия искры на поверхности электродов происходят весьма интенсивные процессы, существенным образом изменяющие свойства поверхностного слоя. Под действием ударов искры в ограниченном участке поверхности выделяется большое количество энергии, некоторое количество металла плавится, вступает во взаимодействие с кислородом воздуха; образуется поверхностный слой окислов, состав которых определяется средством элементов к кислороду. Из этого слоя

вещество поступает в зону разряда в виде факелов; из более глубоких слоев электрода новые порции вещества поступают в процессе диффузии. Интенсивное разогревание локальных участков поверхностного слоя приводит к интенсивной термической обработке слоя металла около поверхности, отчего меняются его структура и физико-химические свойства. Наибольшее действие искра оказывает на границы между зернами кристаллической структуры сплава.

Указанные выше процессы приводят к тому, что интенсивность спектральных линий отдельных элементов, входящих в состав электродов, по мере действия искры изменяется (процесс обсыкивания, или

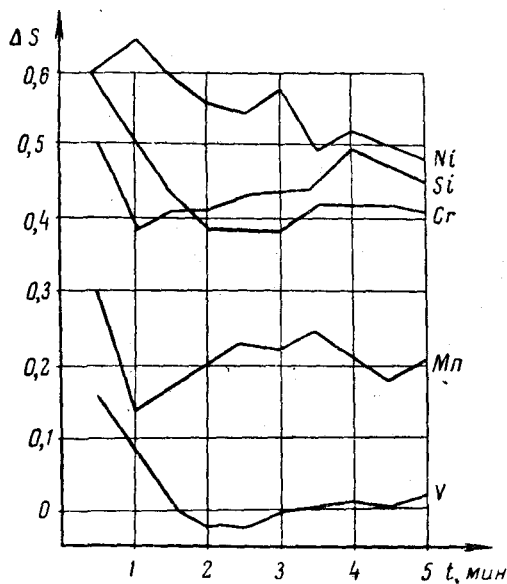


Рис. 28. Кривые обсыкивания

обжига). Обсыкивание продолжается до наступления постоянства интенсивности спектральных линий; его длительность уменьшается при увеличении мощности разряда. На рис. 28 представлены некоторые кривые обсыкивания, полученные при спектральном анализе сталей. Спектральный анализ следует проводить лишь после того, как окончились эти изменения, происходившие в период обсыкивания. В некоторых случаях от этого правила приходится отступать, когда обсыкивание длится слишком долго и приводит к значительному увеличению длительности анализа.

Источники света для получения спектров газообразных веществ. Для спектрального анализа газовых смесей и для изотопного анализа применяется газовый разряд при пониженном давлении. Используются различные способы получения такого разряда — либо разряд с внутренними электродами, либо с внешними электродами, либо безэлектродный кольцевой разряд в специальных газоразрядных трубках.

На рис. 29 изображены различные виды газоразрядных трубок. На рис. 29, а представлена разрядная трубка с внутренними электродами из массивных алюминиевых цилиндров или листов никелевой жести. Трубка питается постоянным или переменным напряжением 1500 в.

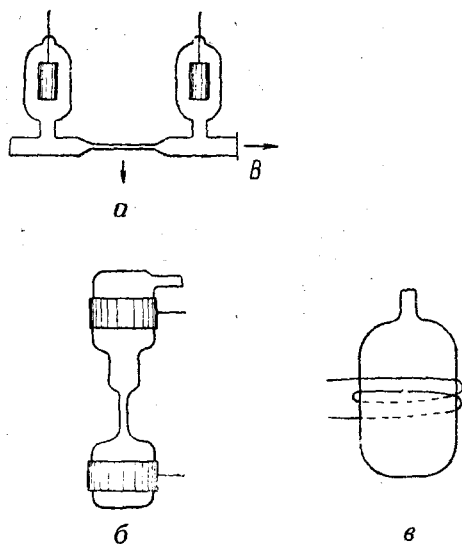


Рис. 29. Разрядные трубки для получения разряда в газе при пониженном давлении: а — трубка с внутренними электродами; б — трубка с внешними электродами (безэлектродный разряд); в — трубка с кольцевым безэлектродным разрядом

При давлении газа ~ 1 мм рт. ст. вспыхивает разряд, который интенсивно светится в капилляре между электродами. Наблюдение разряда возможно вдоль его оси через окно *В* или в направлении, перпендикулярном оси разряда. В первом случае обычно наблюдают слабые линии, которые не испытывают самопоглощения, во втором — сильные линии, для которых обнаруживается самопоглощение, если их наблюдать в длинном светящемся столбе.

Разновидностью разрядной трубки с внутренними электродами является трубка с полым катодом (см. § 28). Катод представляет собой открытый со стороны окна трубки полый цилиндр из чистого графита или какого-либо тугоплавкого металла. Трубка наполняется исследуемым газом до давления в несколько миллиметров ртутного столба. Питается трубка постоянным током напряжения 1500 в. Во время прохождения разряда полость катода ярко светится, в ней происходит интенсивное свечение атомов и их ионов за счет возбуждения при столкновении с быстрыми электронами, возникающими внутри полости катода. Трубки с полым катодом широко применяются при проведении изотопного анализа.

На рис. 29,б представлена трубка с внешними накладными электродами и средней частью переменного сечения. В широкой части (5—10 мм) светятся легковозбуждаемые составляющие газовой смеси, в узкой ($\sim 0,5$ мм диаметра) — трудновозбудимые. Electroдами могут служить листочки станиоля, фольги или тонкой жести, не обязательно плотное соприкосновение электродов с поверхностью трубки. Трубка питается высокочастотным разрядом от специального генератора.

На рис. 29,в изображена трубка с кольцевым высокочастотным разрядом. Разрядная трубка помещается внутри катушки колебательного контура высокочастотного генератора или другой, связанной с ней катушки индуктивности. При включении разряда внутри трубки возникает яркое свечение в виде концентрических колец, отчего разряд и получил название кольцевого.

Для возбуждения электрических колебаний высокой частоты для целей спектрального анализа необходимо иметь генератор на частоту порядка 10 Мгц и мощностью 300—500 вт. На рис. 30 представлена упрощенная электрическая схема подобного генератора, который питается постоянным напряжением 1500 в (от выпрямителя). Генераторная лампа *G* возбуждает высокочастотные колебания в контуре C_1, L_1, G . Катушка L_2 связи служит для подачи высокочастотных колебаний на разрядную трубку. Фильтр с емкостью C_2 не пропускает высокочастотные колебания в нижнюю часть схемы.

Особенностью высокочастотного возбуждения спектральных линий является то, что с его помощью легко возбуждается свечение при очень низких давлениях. В кольцевом разряде удастся возбуждать свечение при давлениях порядка 10^{-3} мм рт. ст. Усиление эффективности возбуждения и ионизации в высокочастотном разряде связано с тем, что

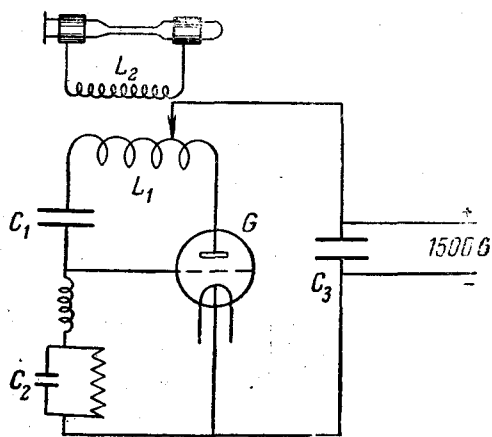


Рис. 30. Упрощенная схема высокочастотного генератора

электроны в разряде совершают колебательное движение, что очень сильно увеличивает вероятность столкновения их с атомами и вероятность возбуждения и ионизации атомов.

В кольцевом разряде напряженность наводимого высокочастотного электрического поля зависит от расстояния до оси трубки. Если считать приближенно магнитное поле по сечению трубки постоянным, то магнитный поток Φ внутри трубки радиуса r будет равен

$$\Phi = \pi r^2 H = \pi r^2 H_0 \cos \omega t,$$

где H — магнитное поле внутри трубки, переменное во времени, H_0 — амплитуда колебания магнитного поля, ω — циклическая частота электромагнитных колебаний в контуре генератора. Наводимая на окружности радиуса r электродвижущая сила U будет выражаться

$$U = - \frac{d\Phi}{dt} = \pi \omega r^2 H_0 \sin \omega t.$$

В свою очередь напряженность электрического поля на окружности радиуса r будет равна

$$E = \frac{U}{2\pi r} = \frac{\omega r H_0}{2} \sin \omega t.$$

Из вышеизложенного следует, что электроны, движущиеся по окружностям большего радиуса, будут иметь значительно большие скорости, нежели электроны, движущиеся по окружностям меньшего радиуса. Поэтому на периферии трубки при кольцевом разряде будут возбуждаться уровни энергии с большими потенциалами возбуждения.

Высокочастотный и особенно кольцевой разряд обладает большой способностью диссоциировать молекулы газа на атомы. Кроме того, при таком разряде стенки разрядной трубки обычно заряжаются до значительно более высоких отрицательных потенциалов, нежели при обычных газовых разрядах. Вследствие этого в высокочастотном разряде происходит интенсивное поглощение вещества стенками разрядной трубки, и последняя сравнительно быстро становится жесткой. В трубках, изготовленных из кварцевого стекла, процесс увеличения жесткости протекает медленнее.

Характер возбуждения спектра при высокочастотном разряде сильно зависит от давления несущего разряд газа. Чем выше давление, тем меньше длина свободного пробега электронов и тем ниже их кинетическая энергия. Поэтому при значительных давлениях порядка 1 мм рт. ст. происходит возбуждение линий, у которых верхние уровни имеют сравнительно небольшой потенциал возбуждения. При меньших давлениях интенсивно возбуждаются линии, у которых верхний уровень обладает высоким потенциалом возбуждения. Если нужно возбудить молекулярный спектр, то необходимо брать большие давления, так как при этом электроны в разряде имеют меньшую энергию и диссоциация газовых молекул незначительна. Наоборот, при меньших давлениях, когда электроны в разряде набирают большие скорости, диссоциация происходит достаточно интенсивно и в спектре интенсивно проявляются линии атомов.

В высокочастотном разряде можно с успехом возбуждать спектры сравнительно легко летучих веществ (ртуть, соединения щелочных элементов и др.). В этом случае необходимо поддерживать относительно высокое давление. В спектрах наблюдаются весьма интенсивные

дуговые линии металла. Недостатком этого способа возбуждения является большое доплеровское уширение, возникающее в результате высокой температуры разряда. При низких давлениях (порядка 0,001 мм рт. ст.) температура в высокочастотном разряде невелика и доплеровский эффект проявляется значительно слабее.

§ 10. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ И ПРИНАДЛЕЖНОСТИ

Осветительные системы служат для правильного освещения источником света щели спектрального аппарата. Во многих случаях требуется получить равномерное распределение освещенности вдоль входной щели и вдоль спектральных линий в спектре. Такое освещение щели необходимо для методов количественного спектрального анализа, использующих ступенчатый ослабитель. В некоторых случаях для изучения распределения свечения элементов по облаку разряда используется резкое изображение источника на щели прибора. В этом случае отдельные участки облака дадут спектры, расположенные друг над другом.

Рассмотрим здесь наиболее употребительную и наиболее совершенную трехлинзовую осветительную систему; попутно отметим и дру-

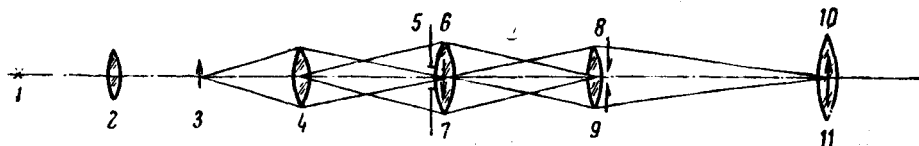


Рис. 31. Оптическая схема трехлинзовой осветительной системы

гие способы освещения, являющиеся более частными случаями. На рис. 31 источник света (3) линзой (4) изображается с некоторым увеличением на промежуточной диафрагме (5), которая из этого изображения вырезает нужный участок, например среднюю зону. Непосредственно за этой диафрагмой располагается вторая линза (6—7), которая изображает на щели (8) спектрального прибора отверстие линзы (4). При этом на щели (8) получается равномерно освещенный круг за счет излучения той части источника, которая приходится на отверстие диафрагмы (5). Наконец, линза (9), расположенная непосредственно перед щелью спектрального прибора, дает увеличенное изображение диафрагмы (5) с соответствующей частью светящегося облака источника на действующем отверстии прибора (на рис. 31 на объективе коллиматора (10—11)). Это изображение не должно быть больше величины действующего отверстия прибора, иначе часть лучей, вошедших в спектральный прибор, не будет использована. При этом условии обеспечивается равномерная освещенность вдоль спектральных линий, что совершенно необходимо при работе со ступенчатым ослабителем, располагаемым между входной щелью (8) и линзой (9).

Равномерное распределение освещенности на щели спектрального прибора и вдоль спектральной линии можно также получить, если источник света поставить на месте диафрагмы (5) и линзы (6—7). В этом случае линза (9) перенесет его изображение в объектив (10—11), и условия равномерности освещения сохранятся. Однако в этом случае отдельные участки источника не выделяются, а используется излучение всех его частей.

Резкое изображение источника на щели (8) можно получить, если щель спектрального прибора расположить непосредственно за лин-

зой (6—7). В этом случае линза (6—7) должна быть подобрана так, чтобы давать изображение (4) на объективе (10—11). Величина этого изображения не должна быть больше действующего отверстия прибора.

Использование трехлинзовой системы с промежуточным изображением позволяет легко следить за положением источника и исправлять его во время фотографирования спектра регулировочными механизмами, имеющимися у штатива для электродов. Однако для этого необходимо, чтобы источник света уже горел, что бывает невыгодно, например, в тех случаях, когда имеется мало вещества или фотографирование надо начинать непосредственно после зажигания источника.

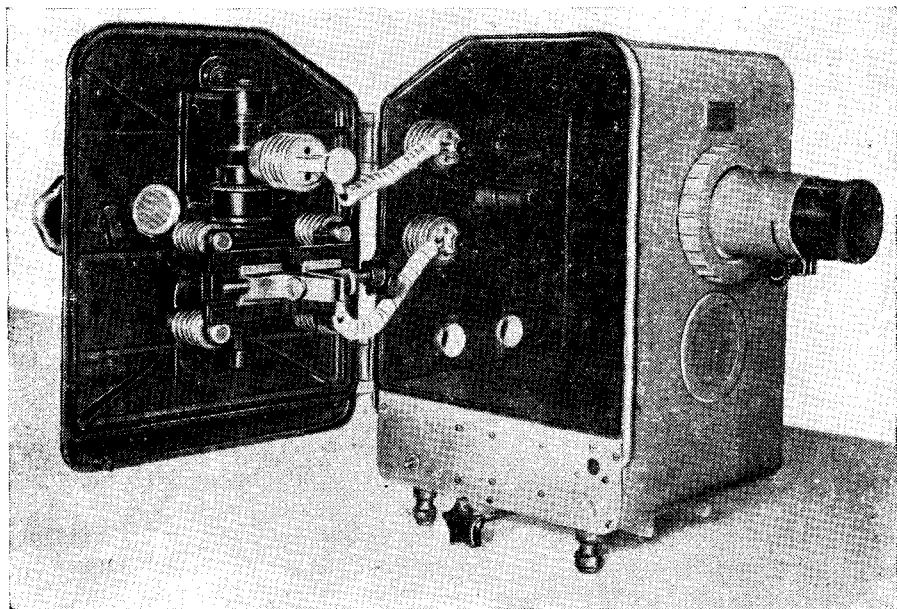


Рис. 32. Штатив для электродов ШТ-9

В этом случае используется дополнительная подсветка концов электродов лампочкой (1) с линзой (2), расположенными в штативе позади электродов. Освещенный лампочкой промежуток между электродами и тени последних проектируются линзой (4) на промежуточной диафрагме (5), и положение электродов оказывается доступным контролю.

Штативы для закрепления проб и электродов весьма разнообразны. Практически невозможно создать штатив, пригодный для решения всех аналитических задач. Часто требуется зажимать легкие цилиндрические электроды, детали и куски металла разнообразной формы и веса. При просыпке мелкого порошка через пламя дуги желательно иметь горизонтальное расположение электродов; далее, необходимо иметь возможность анализировать мелкие включения в шлифах металла и т. д. Поэтому прилагаемые к спектрографам штативы удовлетворяют лишь части требований и предназначены главным образом для анализа металлов и сплавов. В качестве примера рассмотрим штатив ШТ-9 (рис. 32). Он предназначен для работы с дугой постоянного и переменного тока, электрической высоковольтной искрой и импульс-

ным разрядом. Штатив позволяет использовать цилиндрические электроды и не очень тяжелые детали небольших размеров и состоит из плотно закрываемого металлического кожуха, внутри которого расположены держатели электродов. В штативе ШТ-9 эти держатели укреплены на открывающейся дверце, в более позднем его варианте держа-

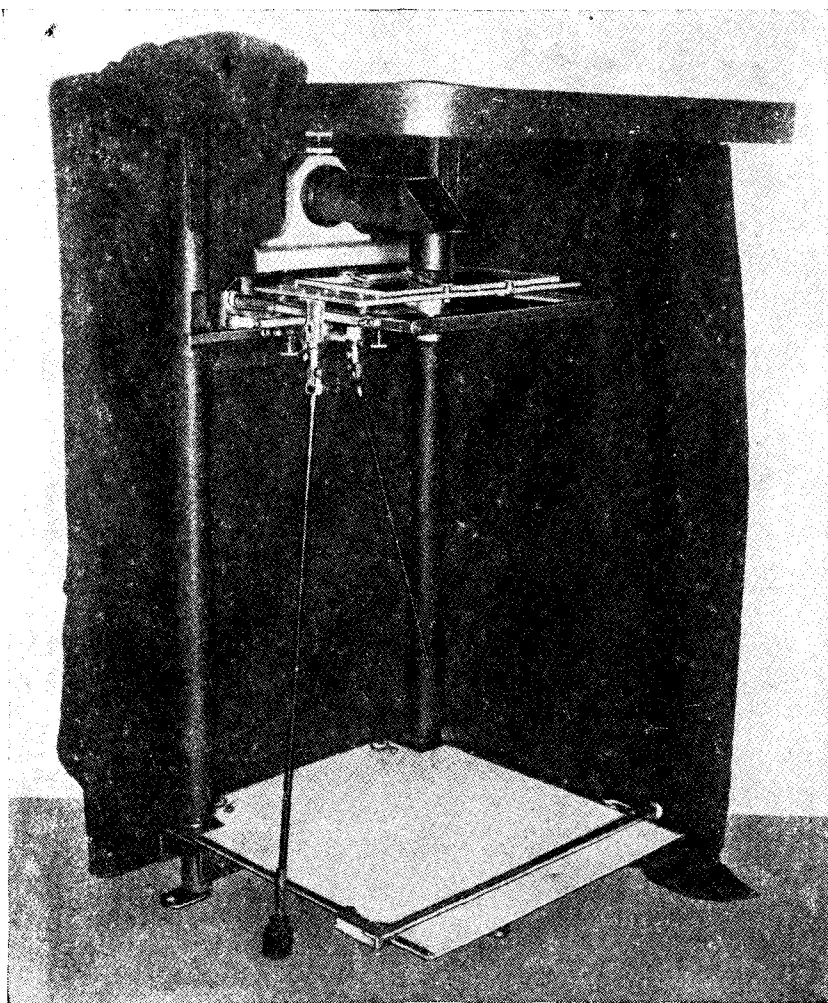


Рис. 33. Спектропроектор ПС-18

тели находятся внутри штатива. Лампочка для подсветки электродов позволяет видеть расположение электродов по их изображению на промежуточной диафрагме; регулировка положения электродов возможна при закрытом штативе, для чего ручки управления механизма регулировки выведены наружу. Герметический кожух резко снижает шум от работающей искры и значительно снижает радиопомехи, даваемые в эфир электрическим разрядом между электродами.

Спектропроектор ПС-18 (рис. 33) является простейшим проекционным приспособлением, позволяющим рассматривать при 20-кратном увеличении спектры, полученные на фотопластинке или пленке.

Фотопластинка или фотопленка (в специальном адаптере) располагается на верхнем столике над проекционным объективом. Спектры рассматриваются на белом экране в нижней части прибора. Такой спектропроектор удобен при качественном спектральном анализе, особенно если использовать атласы спектров, приспособленные для раз-

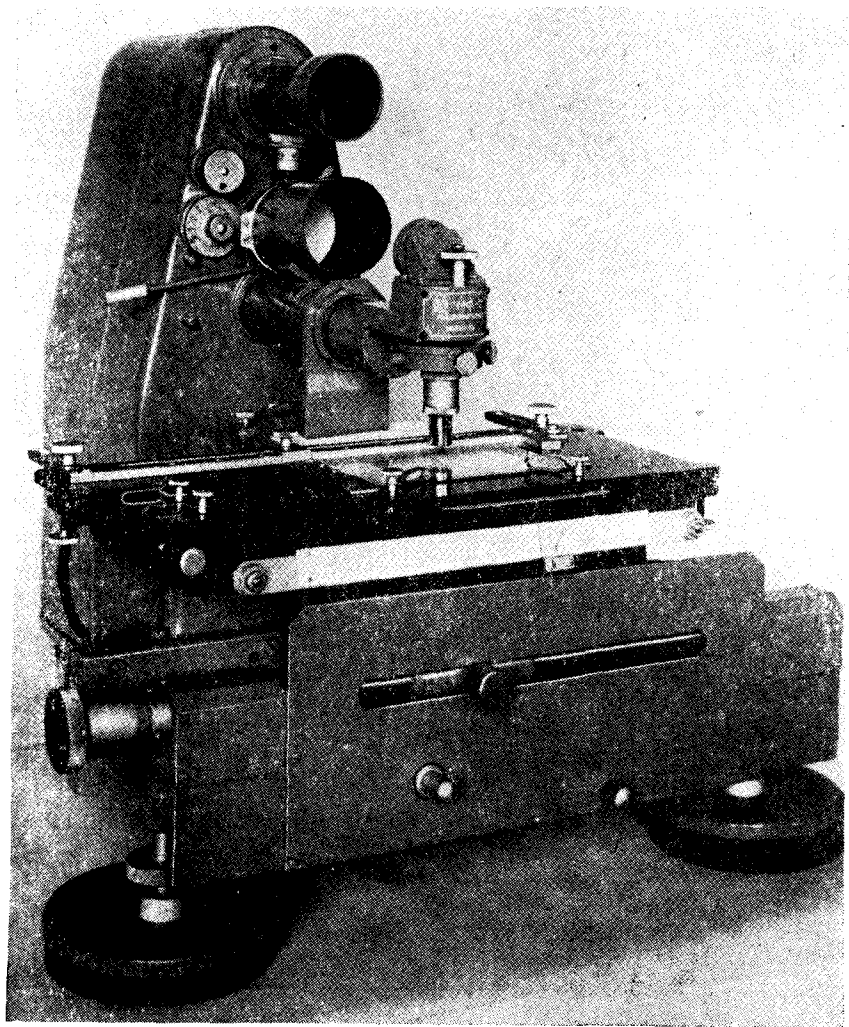


Рис. 34. Микрофотометр МФ-2

личных спектральных приборов и для визуального количественного анализа по методу фотометрического интерполирования.

Микрофотометр МФ-2 (рис. 34) служит для фотометрирования спектров, полученных на фотопластинках или фотопленке. Оптическая схема изображена на рис. 35. От лампочки (1) конденсор (2) направляет свет в нижний из объективов (3), через который освещается небольшой участок пластинки (4), располагаемой на горизонтальном столике. Верхний из объективов (3) дает изображение участка спектра на экране (5), имеющем в середине вертикальную щель переменной

ширины. Свет, пройдя эту щель, попадает на селеновый фотоэлемент (6), соединенный с зеркальным гальванометром (11), установленным в задней части корпуса микрофотометра. Отсчетная система работает следующим образом. Свет от той же лампочки (1) через конденсор (13) падает на зеркальце гальванометра (11), после отражения от него системой зеркал (10) и (8) направляется на экран (7), где

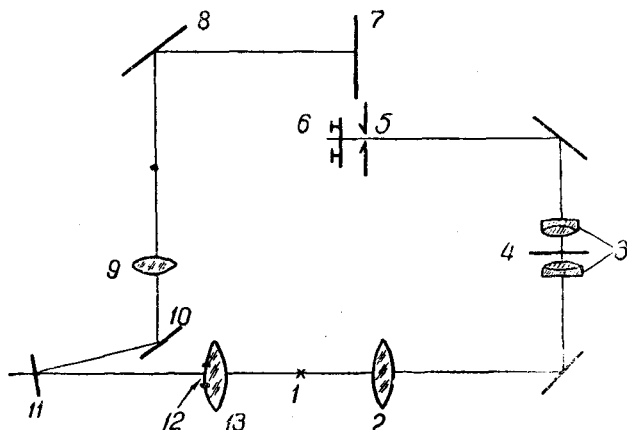


Рис. 35. Оптическая схема микрофотометра МФ-2

при помощи объектива (9) получается изображение шкалы (12), расположенной у средней части конденсора (13). Отклонение этой шкалы относительно индекса экрана (7) дает отсчет либо прозрачности участка проявленного изображения (линейная шкала с делениями от 0 до 1000), либо оптической плотности этого изображения (по шкале почернений с делениями от 0 до ∞).

Прозрачность T и оптическая плотность S связаны между собой. Пусть I_0 — интенсивность света, проходящего через чистый участок пластинки, и $i_0 = aI_0$ — соответствующий фототок от фотоэлемента (отклонение гальванометра), I — свет, прошедший через изображение спектральной линии, и $i = aI$ — соответствующий фототок. Тогда

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{i}{i_0} \text{ и } S = \lg \frac{I_0}{I} = -\lg T. \quad (2.11)$$

Из этого определения следует, что при измерениях необходимо предварительно задать I_0 ; это делается подбором такого светового потока, проходящего через щель к фотоэлементу, чтобы для прозрачной части пластинки отклонение было на всю шкалу (деление 1000); тогда отсчет по линейной шкале дает прозрачность в процентах, если деление 1000 считать за 100%. При отсчете по логарифмической шкале получаем величину почернения, умноженную на 100.

Не всегда возможно установить первоначально I_0 на крайнее деление шкалы. Логарифмическая шкала почернений позволяет в этом случае получать правильные значения плотностей при любом начальном значении шкалы S'_0 , установленном при прохождении света через чистое место пластинки; истинные значения плотностей получаются в виде разности двух отсчетов S' и S'_0 шкалы, т. е. $S = S' - S'_0$.

При работе с микрофотометром МФ-2 необходимо соблюдать следующие основные правила: 1) Лампа микрофотометра включается за

15 мин до начала работы. Горение лампы должно быть стабильным, что может быть установлено по отсутствию колебаний шкалы на экране (7) микрофотометра. Если нет устойчивости горения лампы, необходимо проверить цепь питания лампы (стабилизатора или батареи).

2) После расположения фотометрируемой пластинки на столике микрофотометра верхним объективом (3) производится фокусировка изображения на экране (5) (20-кратное увеличение, используемое в микрофотометре, позволяет легко видеть зернистость изображения и делать по ней точную фокусировку). После этого нижним объективом (3) производится фокусировка изображения щели между зелеными фильтрами, установленными за конденсором (2), для устранения рассеянного света. Фокусировка делается до получения резкого изображения краев зеленых фильтров, видимых на экране (5).

3) Щель зеленых фильтров устанавливается возможно более узкой. 4) Высота щели фотоэлемента устанавливается в соответствии с фотометрируемым участком линии. Ширина щели подбирается такой, чтобы для прозрачного участка пластинки получился полный отброс шкалы или некоторое максимальное значение. Допускается при этом пользование нейтральными фильтрами, расположенными в оптической системе микрофотометра. 5) Столик микрофотометра устанавливается так, чтобы изображение фотометрируемой спектральной линии было параллельно щели фотоэлемента и при движении столика в направлении, параллельном спектру, не происходило вертикального перемещения спектра по экрану; это обеспечивает фотометрирование спектральных линий на одной высоте. При наличии кривизны спектральных линий щель микрофотометра может поворачиваться вокруг горизонтальной оси и устанавливаться параллельно фотометрируемому участку линии.

6) Во время фотометрирования необходимо чаще контролировать «нуль» микрофотометра, т. е. установку на темноту. В случае необходимости должна проводиться корректировка поворотом рычажка, расположенного с левой стороны щелевой головки микрофотометра.

7) В процессе фотометрирования медленно перемещают изображение спектральной линии по щели экрана, вращая микрометрический винт столика. Наблюдая при этом за перемещением шкалы относительно указателя на экране (7), отмечают крайнее положение, которое и является отсчетным значением измеряемой плотности. Делая это несколько раз, убеждаются в правильности сделанного отсчета. Особенно осторожным надо быть при фотометрировании узких спектральных линий; может случиться, что при не очень медленном перемещении столика зеркальце гальванометра не успеет отклониться на нужную величину и будет зарегистрировано заниженное значение плотности почернения. Целесообразно поэтому фотографировать спектры, подлежащие фотометрированию, с несколько более широкой щелью спектрографа, чем обычно (например, 0,04—0,10 мм вместо 0,02).

Микрофотометр МФ-4, в отличие от МФ-2, является регистрирующим. По своей конструкции он отличается от МФ-2 только наличием дополнительного устройства для регистрации прозрачностей спектрограмм в виде кривой на фотопластинке, что удобно при работе с широкими полосами испускания или поглощения на спектре. Микрофотометр МФ-4 может быть использован одновременно и для промера спектра по точкам (как МФ-2).

КАЧЕСТВЕННЫЙ И ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

§ 11. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Основной задачей качественного спектрального анализа является обнаружение элементов, входящих в состав пробы. Наиболее важной частной задачей является обнаружение элементов, присутствующих в малых концентрациях, особенно в виде следов. Для повышения качества анализа необходимо учитывать свойства пробы и составляющих ее компонентов, характер их поступления в зону разряда, свойства источника возбуждения спектра, свойства спектральных линий определяемых элементов, свойства спектрального прибора и приемника излучения.

Для характеристики возможностей качественного спектрального анализа принято понятие *абсолютной чувствительности* анализа. Под этой величиной понимается наименьшее количество вещества данного элемента, находящееся в пробе и дающее в спектре слабые, но достаточно четкие для идентификации последние линии (§ 6) элемента. Это количество может быть выражено в весовых единицах или в процентах к весу всей пробы; в последнем случае эту меру чувствительности иногда называют *относительной чувствительностью*. В табл. 2 приводятся сведения об абсолютной чувствительности обнаружения некоторых элементов. Следует отметить, что данные табл. 2 являются приблизительными, так как в зависимости от совершенствования методов анализа пределы обнаружения меняются в сторону повышения чувствительности. Например, высокие требования атомной техники к чистоте атомных материалов вызвали развитие новых приемов подготовки пробы и возбуждения спектров, что обеспечило повышение чувствительности до 10^{-5} — $10^{-6}\%$ даже для таких элементов, как бор. Современная полупроводниковая техника требует дальнейшего повышения чувствительности на два-три порядка.

Рассмотрим подробнее, какими факторами определяется абсолютная чувствительность качественного анализа. В общем виде интенсивность спектральной линии дается формулой

$$I_i = N_0 (1 - x) \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{E_i}{kT}} A_i h \nu_i. \quad (3.1)$$

С точки зрения чувствительности анализа в этой формуле существенны следующие величины: N_0 — общее количество атомов данного элемента в кубическом сантиметре в зоне разряда, x — степень ионизации

Таблица 2

Приблизительные пределы чувствительности при качественном спектральном анализе для некоторых элементов по определенным спектральным линиям

Элемент	$\lambda, \text{\AA}$	Чувствительность, %	Элемент	$\lambda, \text{\AA}$	Чувствительность, %	Элемент	$\lambda, \text{\AA}$	Чувствительность, %
Ag	3280,7	$3 \cdot 10^{-5}$	In	4511,3	$3 \cdot 10^{-4}$	Ru	3498,9	10^{-3}
Al	3944,0	$3 \cdot 10^{-4}$	Ir	3220,8	$3 \cdot 10^{-2}$	Sb	2598,1	$3 \cdot 10^{-4}$
As	2288,1	$3 \cdot 10^{-3}$	K	7664,9	10^{-4}	Sc	4246,8	10^{-4}
Au	2675,9	10^{-4}	Li	6707,8	10^{-4}	Si	2881,6	10^{-3}
B	2496,8	10^{-5}	Lu	2615,4	10^{-4}	Sn	2840,0	10^{-3}
Ba	4554,0	10^{-4}	Mg	2852,1	10^{-4}	Sr	4215,5	$3 \cdot 10^{-4}$
Be	2348,6	10^{-4}	Mn	4030,8	$3 \cdot 10^{-4}$	Ta	2714,7	$3 \cdot 10^{-3}$
Bi	3067,7	$3 \cdot 10^{-5}$	Mo	3132,6	10^{-3}	Te	2385,8	10^{-2}
Ca	4226,7	10^{-4}	Na	5890,0	10^{-5}	Th	2837,3	10^{-3}
Cd	2288,0	10^{-3}	Nb	3163,4	$3 \cdot 10^{-4}$	Ti	3349,0	$3 \cdot 10^{-4}$
Co	3453,5	10^{-4}	Ni	3414,6	$3 \cdot 10^{-4}$	Tl	5350,5	10^{-4}
Cr	4254,3	10^{-4}	Os	2909,1	$3 \cdot 10^{-2}$	U	4090,1	10^{-2}
Cs	4555,4	10^{-2}	P	2149,1	10^{-3}	V	4379,2	$3 \cdot 10^{-4}$
Cu	3247,5	10^{-4}	Pb	4057,8	$3 \cdot 10^{-4}$	W	4294,6	10^{-3}
Er	2910,4	10^{-3}	Pd	3404,6	$3 \cdot 10^{-4}$	Y	3242,3	10^{-4}
Fe	3719,9	$3 \cdot 10^{-4}$	Pt	3064,7	10^{-3}	Yb	3289,4	$3 \cdot 10^{-5}$
Ga	2943,6	10^{-4}	Rb	7800,3	10^{-3}	Zn	3345,0	10^{-3}
Ge	3039,1	10^{-4}	Re	3460,5	10^{-4}	Zr	3892,0	10^{-3}
Hg	2536,5	$3 \cdot 10^{-2}$	Rh	3434,9	10^{-3}			

этих атомов, T — температура разряда, E_i — потенциал возбуждения атома и A_i — вероятность спонтанного излучения атома.

Увеличение числа N_0 зависит от скорости поступления вещества пробы в зону разряда. Если при анализе проба помещается в канал положительного электрода угольной дуги, происходит фракционное поступление вещества (§ 9). Применение «носителя» позволяет повысить концентрацию атомов N_0 некоторых составляющих пробы.

Выгодно пользоваться дугой постоянного тока при напряжении 150—220 в, так как у последней анод разогревается значительно сильнее, чем у дуги переменного тока.

Искровой разряд может обеспечить достаточно высокую чувствительность анализа, если на плоский конец медного электрода наносить тонким слоем осадок из раствора пробы.

Предварительная обработка пробы может повысить концентрацию элементов, присутствующих в малых количествах, и тем самым повысить величину N_0 и чувствительность определения. Такая предварительная обработка может быть проведена химическим или физическим способом.

При химическом обогащении из раствора в осадок переводятся путем соответствующих реакций определяемые элементы, а основная масса элементов с большими концентрациями остается в растворе и отделяется путем фильтрации. Невыгодно осаждать большую массу неопределяемых элементов, так как с большим количеством осадка увлекается часть определяемых элементов и происходит потеря их. Можно использовать избирательную адсорбцию некоторых элементов из растворов на ионообменные смолы. Во всех случаях химической обработки приходится иметь дело с потерями определяемых элементов

и учитывать эти потери или контролировать полноту осаждения, например, при помощи радиоактивных индикаторов.

При физическом обогащении используется фракционная разгонка составляющих разной летучести. Проба помещается в графитовый тигель, нагреваемый электрическим током или просто электрической дугой, одним из электродов которой является стенка тигля. При разогревании пробы легколетучие примеси начинают из нее выделяться и осаждаться на холодном графитовом электроде, расположенном над отверстием тигля. Выделение примесей облегчается введением в пробу в небольшом количестве (до 2%) легколетучего «носителя», который при испарении увлекает некоторые примеси. Такой диффузионный перенос пробы происходит особенно хорошо, если тигель с нагревающим приспособлением помещен в разреженное пространство (вакуум). Графитовый электрод с налетом перенесенного вещества служит одним из электродов дуги или электрической искры.

Необходимо иметь в виду, что угольные (или графитовые) электроды, применяемые для качественного анализа, должны быть специально очищены (спектрально чистые). Дополнительная очистка концов этих электродов, которые будут использованы для анализа, может быть проведена прожиганием их в дуге постоянного или переменного тока при силе тока, заведомо большей, чем при анализе.

Для получения максимальной чувствительности анализа существенную роль играет температура плазмы разряда. При повышении температуры возрастает степень ионизации атомов, отчего уменьшается число нейтральных атомов и интенсивность их последних линий. Учитывая степень ионизации x по формуле (3.1) и возбуждение атомов (экспоненту в этой же формуле) каждого элемента, можно найти оптимальную температуру их высвечивания. Так, для легкоионизируемых щелочных и щелочноземельных элементов оптимальная температура ниже, чем для большинства металлов. Поэтому наиболее чувствительное определение этих элементов производится в газовом пламени. В плазме дуги постоянного или переменного тока легко наблюдаются резонансные линии CaI и CaII ; это показывает, что температура плазмы такой дуги уже достаточна, чтобы степень ионизации кальция достигла заметной величины.

Температура разряда имеет важное значение и для возбуждения свечения последних линий. Последние (и резонансные) линии ряда элементов соответствуют возбуждению довольно высоких энергетических уровней (линии в ультрафиолетовой области спектра). Для повышения их интенсивности надо повысить концентрацию соответствующих возбужденных атомов путем повышения температуры разряда. Необходимо отметить, что при анализе сложных порошковых проб температура плазмы дугового разряда постепенно повышается по мере выгорания из канала анода легколетучих и легкоионизируемых составляющих. Порошковые пробы представляют собой смесь различных химических соединений. Эти соединения, часто труднолетучие, необходимо испарить (нужна высокая температура на электроде) и диссоциировать, для чего требуется достаточно высокая температура плазмы. Для этой цели угольная дуга является наиболее подходящим источником возбуждения.

Обменные реакции, идущие в зоне разряда, позволяют повышать в некоторых случаях чувствительность определения. Показательным примером этого является обнаружение фтора по полосам испускания радикала CaF , образующегося в зоне разряда при наличии в ней атомов кальция.

Абсолютная чувствительность элементов, или предел их обнаружения, в сильной степени зависит от спектрального прибора. Употребляющиеся при спектральном анализе источники возбуждения спектра (дуга и искра) кроме линейчатого спектра излучения атомов дают заметный фон, происходящий от свечения раскаленных концов электродов, раскаленных твердых частиц, попадающих в плазму, спектра излучения молекул и других причин. Интенсивный фон в спектре может маскировать слабые линии излучения элементов, присутствующих в виде следов, и снизить чувствительность обнаружения. В этом случае следует использовать приборы с большей линейной дисперсией; интенсивность фона при этом будет снижаться пропорционально увеличению дисперсий, интенсивность же спектральных линий остается неизменной. В результате незаметная ранее на фоне спектральная линия становится заметной.

Как уже указывалось, серьезной помехой при проведении качественного спектрального анализа является возможность наложения спектральных линий различных элементов. В этом случае иногда приходится пользоваться не наиболее интенсивными из числа последних линий, а переходить к другим, менее чувствительным, но не накладывающимся линиям. В таблицах последних линий обычно указывается несколько линий разной чувствительности. Вполне естественно, что фотографирование спектра следует проводить с минимально для данного прибора нормальной шириной щели; в этом случае число наложений будет наименьшим.

При идентификации линий полезны специальные атласы спектральных линий или искровых спектров железа с указанием последних линий различных элементов, приспособленные для работы со спектральными приборами ИСП-28, КСА-1, ИСП-51 с большими камерами. Для облегчения идентификации линий примеси спектр пробы всегда фотографируется непосредственно рядом под или над спектром железа при одинаковых условиях возбуждения; при этом однозначно может быть решен вопрос о наложении линий железа, очень часто присутствующих в пробах. Иногда для дополнительной проверки наложения линий других элементов следует сделать снимки пробы в стык со спектрами этих элементов. Если же последних линий подозреваемого элемента нет в спектре, можно уверенно говорить об отсутствии элемента в пробе.

На рис. 36 приведен пример качественного анализа ряда проб в области спектра 2750—2950 Å; спектры получены с кварцевым спектрографом в разряде конденсированной искры. Характерные линии отдельных элементов отмечены на рисунке. Из рассмотрения спектров следует, что в образце железа (спектр 1) присутствует незначительное количество марганца (λ 2949), не обнаруживается кремний (λ 2881). Незначительное количество кремния есть в образце магния. Железо легко обнаруживается в спектрах 3 и 5 по группе линий 2755,74—2746,48. В спектре 3 обнаруживается заметное количество меди (λ 2824,37). Алюминий (λ 2816,18) присутствует в больших количествах в образце 3, незначительное количество его наблюдается в образце железа. Довольно много марганца в образце алюминиево-магниевого сплава (спектр 3); очень мало его в образце кремния (спектр 5).

Результат качественного анализа часто изображают в виде таблицы, где условными знаками отмечают присутствие того или иного элемента. В качестве примера результаты анализа по спектрам рис. 36 представлены в виде таблицы (табл. 3).

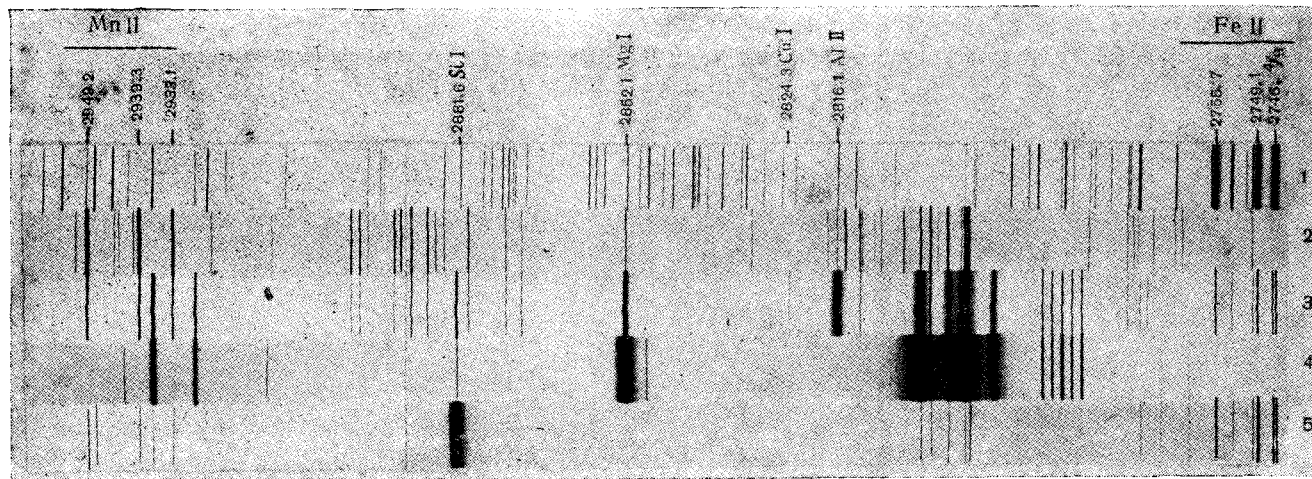


Рис. 36. Пример качественного анализа. Участок спектра некоторых образцов в области 2750—2950 Å:
 1 — спектр железа; 2 — спектр образца марганца; 3 — спектр алюминий-магниевого сплава; 4 — спектр чистого магния; 5 — спектр образца кремния

Пример качественного анализа

Таблица 3

Спектры	Fe	Mn	Mg	Al	Si	Cu
1	осн.	сл.	—	+	—	—
2	—	осн.	+	сл.	—	—
3	++	+++	осн.	осн.	++	+
4	—	—	осн.	—	сл.	—
5	++	+	—	—	осн.	—

Здесь приняты следующие обозначения: осн. — предполагаемая основа сплава; сл. — следы, обнаруживаемые по очень слабым последним линиям; знак минус — отсутствие последних линий в спектре образца; различное количество плюсов (+, ++, +++) обозначает присутствие элемента в возрастающих количествах, оцениваемых по интенсивности линий в спектре образцов.

§ 12. ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Полуколичественный, или приближенный, анализ является промежуточным типом анализа между качественным и количественным. При этом анализе дается приблизительная оценка содержания определяемых элементов в процентах. Его можно применять как для оценки малых концентраций, так и для оценки содержания легирующих элементов в сплавах. Существуют два варианта полуколичественного анализа: визуальный и фотографический.

Визуальный полуколичественный анализ

Визуальный анализ проводится при помощи специального спектроскопа, получившего название *стилоскоп*, так как в первую очередь этот прибор был предназначен для определения сортов образцов стали. В настоящее время он широко применяется для оценки содержания составляющих различных сплавов.

На рис. 37 изображен один из образцов стилоскопа (СЛ-11). Он состоит из двух отдельных частей. В нижней части собран генератор возбуждения спектра, дающий два режима возбуждения дуги переменного тока и низковольтной искры при двух силах тока 2 и 4а. На верхнюю платформу корпуса генератора устанавливается собственно стилоскоп с закрытым штативом для нижнего постоянного электрода. В этом стилоскопе введено фотометрическое приспособление в виде линейного нейтрального фотометрического клина, при помощи которого можно ослаблять яркость одной из линий сравнения. Положение клина может быть прочитано в окне, расположенном около окуляра, и служит мерой концентрации примеси, если они предварительно градуированы по пробам с известной концентрацией.

Принцип стилоскопического анализа заключается в визуальном сравнении яркостей линии анализируемой примеси с одной или не-

сколькими линиями основы. Для облегчения такого сравнения линии аналитической пары должны не сильно различаться по цвету и располагаться близко друг к другу. Аналитическим признаком является

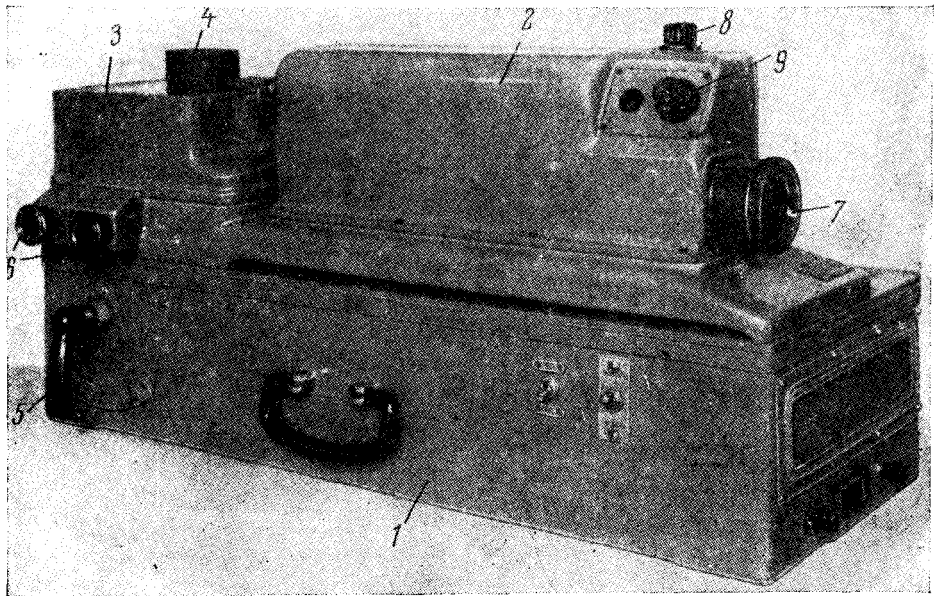


Рис. 37. Стилоскоп СЛ-11: 1 — генератор возбуждения спектров дуги переменного тока или низковольтной искры; 2 — спектроскоп; 3 — корпус штатива постоянного электрода; 4 — исследуемый образец; 5 — рукоятка переключения дугового или искрового режима генератора; 6 — рукоятки управления штативом; 7 — маховик перемещения спектра; 8 — рукоятка перемещения нейтрального фильтра; 9 — окуляр

приблизительное равенство яркостей сравниваемых линий. Установить точное равенство яркостей очень трудно, поэтому определяется некоторый интервал концентраций, дающий приблизительное равенство яркостей линий. В качестве примера см. табл. 4 стилоскопических признаков для оценки содержания хрома в легированных сталях.

Таблица 4
Стилоскопические признаки для оценки содержания хрома в легированных сталях

Содержание хрома, %	Длина волны, Å хрома железа	Содержание хрома, %	Длина волны, Å хрома железа
0,1	5208,44 = 5202,34	1,5—2,2	4652,16 ≥ 4654,50
0,2	5206,04 = 5202,34		5409,79 = 5415,21
0,1—0,3	4254,35 = 4247,43	2,5—8	5409,79 = 5405,78
0,3—0,7	4646,17 < 4647,44		4351,05 < 4375,93
	4652,16 ≤ 4643,48	8—13	4351,05 = 4375,93
0,7—1,1	4646,17 = 4647,44		4351,05 < 4352,73
	4652,16 < 4654,50	13—20	4351,05 = 4352,73
	5409,79 < 5410,91		4922,27 < 4919,00
1,0—1,6	4652,16 ≤ 4654,50	>20	4922,27 ≥ 4919,00
	5409,79 = 5410,91		

В этой таблице знаки =, > и < обозначают соотношение яркостей первой и второй линий. Возбуждение спектра производится при помощи дуги переменного тока со вторым электродом из чистого железа (сорта Армко).

Фотографические методы полуколичественного анализа

Фотографические методы имеют несколько вариантов.

Спектры сравнения. При вполне определенных условиях с одной и той же экспозицией фотографируются спектры ряда проб — эталонов с известным содержанием и спектры неизвестных проб. При визуальном просмотре спектрограмм устанавливаются пределы содержания элемента на основе сравнения почернений линий элемента в спектре неизвестной пробы и спектрах известных эталонов. Если возможно гарантировать постоянство условий горения источника, то при съемках на пластинках одного сорта и при одних условиях проявления можно использовать заранее полученные пластинки со спектрами сравнения (эталонных).

Метод гомологических пар является развитием метода спектров сравнения. При помощи спектров-эталонных подбираются гомологические пары линий, удовлетворяющие следующим требованиям:

- а) в состав пары входят линии определяемого элемента и элемента сравнения или внутреннего стандарта; в качестве последнего может быть использована основа пробы или специально введенный элемент;
- б) эти линии должны быть наименее чувствительны к изменению условий в разряде (линии с близкими потенциалами возбуждения);
- в) интенсивности (или почернения) линий этой пары равны при определенном значении концентрации примеси.

При проведении анализа возможно более точно воспроизводятся условия возбуждения, имевшие место при подборе гомологических пар линий, делаются снимки пробы, на этих снимках при помощи спектропроектора или лупы сравниваются почернения линий гомологических пар и делается суждение о содержании примеси.

Метод исчезновения линий. В геологической практике широко используются два варианта полуколичественного метода. Если имеется несколько последних линий элемента с различной интенсивностью, то при последовательном увеличении концентрации этого элемента в пробе эти линии начнут появляться в спектре при определенных значениях концентраций. Предварительно по пробам с известным содержанием устанавливаются значения концентраций, при которых появляется та или иная линия в спектре. При проведении анализа спектры пробы фотографируются при тех же условиях, затем просматриваются визуально и устанавливается, какие из линий примеси появились в спектре; на основании этого определяется приближенная концентрация примеси.

При втором варианте проба фотографируется через специальный (10-ступенчатый) ослабитель, дающий в целом ослабление спектральных линий в 1000 раз (т. е. на три единицы в значении логарифма интенсивности). В этом случае можно при визуальном просмотре спектра установить, на какой ступеньке исчезает линия. Предварительно при помощи снимков спектров-эталонных можно построить градуировочную кривую, где с одной стороны берется логарифм концентрации, с другой — номер ступеньки, на которой еще видна спектральная линия примеси. Этот график позволяет непосредственно в полевых лабораториях вести приближенный анализ содержания различных элементов в геологических пробах (при разведке полезных ископаемых), вполне удовлетворяющий потребностям разведки по точности и скорости его проведения. Для целей такого анализа широко используются спектрографы ИСП-28 и специальные ослабители.

ЭМИССИОННЫЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

§ 13. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭМИССИОННОГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

Задачей эмиссионного количественного спектрального анализа является определение неизвестной концентрации примеси по измерениям относительной интенсивности аналитической пары линий (примеси и основы или внутреннего стандарта). Это определение делается на основе предварительно найденной эмпирической зависимости между относительной интенсивностью линий в плазме разряда и концентрацией примеси в образцах с хорошо известным составом (эталонов). Зависимость эта строится графически и дает *градуировочную*, или *аналитическую кривую*, связывающую I и C для каждого конкретного случая.

В настоящее время процессы, происходящие на электродах и в плазме разряда дуги или искры, изучены настолько, что возможно установить некоторые физические явления и выявить требования, которые должны выполняться при проведении количественного анализа.

Обратимся к зависимости (3.1), определяющей (при отсутствии самопоглощения) связь между интенсивностью спектральной линии, условиями возбуждения в плазме разряда и концентрацией атомов в нормальном состоянии в плазме разряда. Для относительной интенсивности (R) двух линий примеси (индекс 1) и основы (индекс 2) можем написать:

$$R = \frac{I_1}{I_2} = \frac{N_{10}}{N_{20}} K \frac{1 - x_1}{1 - x_2} e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}}. \quad (4.1)$$

Здесь N_{10} и N_{20} — концентрации атомов примеси и основы в нормальных состояниях. Постоянная K содержит статистические веса состояний, вероятности излучения и длины волн линий.

Связь между концентрацией атомов N в плазме разряда и весовой концентрацией (C) этого же элемента в пробе может быть записана в общем виде:

$$\frac{N_{10}}{N_{20}} = p(C_i) \frac{C_1}{C_2}. \quad (4.2)$$

Коэффициент $p(C_i)$, строго говоря, не является постоянной величиной, а зависит от состава пробы и процессов, происходящих на электродах, определяющих *выход вещества* из пробы в плазму разряда. Процесс выхода вещества из электродов чрезвычайно сложен; он

определяется процессами окисления сильно разогретого поверхностного слоя электродов, диффузией атомов отдельных элементов сквозь пленку окислов, химическим взаимодействием отдельных элементов пробы друг с другом и с газами атмосферы при высоких температурах и, возможно, другими процессами. Вполне естественно, что изменение состава пробы, введение в нее дополнительных элементов приводит к изменению, иногда весьма существенному, процесса выхода вещества. Все это относится к кругу так называемых *влияний третьих составляющих*. Эти влияния отражаются в количественных изменениях величины $p(C_i)$.

Выражение (4.1) может быть написано теперь в другом виде:

$$R = Kp(C_i) \frac{1 - x_1}{1 - x_2} e^{-\frac{E_i - E_2}{kT}} \cdot \frac{C_1}{C_2}. \quad (4.3)$$

Таким образом, в самом общем виде относительная интенсивность спектральных линий примеси и основы (или внутреннего стандарта) зависит не только от концентрации C_1 примеси или относительной концентрации $\frac{C_1}{C_2}$, но и от полного состава пробы (третьи составляющие) и от температуры T возбуждения в плазме разряда.

Вполне естественно желание выбрать такие условия для проведения количественного анализа, чтобы иметь зависимость относительной интенсивности аналитической пары только от концентрации определяемого элемента. Это обеспечивается следующим образом.

С момента начала действия разряда поверхностный слой электродов непрерывно изменяется по составу, что находит свое отражение в изменении относительных интенсивностей спектральных линий в процессе «обыскривания», или «обжига» (кривые обыскривания рассмотрены в § 9). В большинстве случаев, когда процесс обыскривания закончен, т. е. когда в поверхностном слое установилось равновесие между уходом вещества в плазму разряда и поступлением из нижележащих слоев, коэффициент $p(C_i)$ становится постоянной величиной и не зависит от состава пробы (*регулярный выход вещества*). Отсюда вытекает первое условие: производить количественный анализ после окончания процесса обыскривания или обжига.

Температура плазмы разряда определяет степень ионизации (x) атомов примеси и основы и переход их в исходные для излучения возбужденные состояния (экспонента Больцмана). Изменение температуры в процессе проведения анализа приводит к нестабильности относительных интенсивностей аналитической пары линий и к ошибкам в анализе. Надежным средством получения достаточно стабильных условий возбуждения является использование источников возбуждения с хорошей устойчивостью работы. Однако идеальных источников нет, и необходимо иметь возможность в значительной мере ослабить влияние колебаний температуры на значения относительных интенсивностей. Для этой цели в качестве аналитических пар линий подбирают так называемые *гомологические* линии, т. е. линии, относительная интенсивность которых мало чувствительна к изменению условий возбуждения. Такими линиями будут, строго говоря, линии, удовлетворяющие двум условиям: 1) эти линии должны иметь одинаковые или достаточно близкие потенциалы возбуждения E_i , чтобы экспоненциальный множитель в (4.3) был близким к единице; 2) атомы элементов, линии которых входят в аналитическую пару, должны иметь близкие потенциалы ионизации, что определяет близкие значения сте-

пений ионизации x . Последнее условие обеспечить трудно, так как в одной пробе часто приходится определять элементы с очень различными потенциалами ионизации, например Al ($E_i = 5,96$ эв) и Si ($E_i = 10,36$ эв) в сталях, магниевых сплавах, латуни; Ti ($E_i = 4,88$ эв) и Mn ($E_i = 7,4$ эв) в сталях. В этом случае остается некоторая неомологичность линий аналитической пары, чем приходится пренебрегать, особенно если определение всех элементов пробы проводится по линиям сравнения только одного элемента сравнения.

При выполнении приведенных условий можно считать, что в формуле (4.3) все множители постоянны, и тогда

$$R = K' \frac{C_1}{C_2}. \quad (4.4)$$

В этой формуле при анализе проб, принадлежащих какому-либо сплаву, переменной (и определяемой) величиной является концентрация C_1 определяемого элемента. Концентрация C_2 элемента сравнения может считаться постоянной, если в качестве элемента сравнения вводится в пробы внутренний стандарт в постоянном количестве или если при возможных вариациях состава образцов одного сорта сплава концентрация основы практически не изменяется. Последнее имеет место при анализе примесей в чистых металлах или низколегированных сталях. Можно поэтому для большего числа случаев анализа пользоваться простейшей формулой (отбрасывая ненужный здесь индекс 1)

$$R = aC. \quad (4.5)$$

При рассмотрении предполагалось отсутствие самопоглощения в плазме разряда. Если учесть самопоглощение, то в соответствии с формой кривой роста (§ 9) последние формулы следует написать в виде:

$$R = K' \frac{C_1^{b_1}}{C_2^{b_2}}, \quad (4.4a)$$

$$R = aC^b. \quad (4.5a)$$

Относительно величин a и b , входящих в эти формулы, необходимо подчеркнуть, что величина b определяется свойствами используемых спектральных линий (самопоглощением), она является функцией концентрации соответствующего элемента $b = b(C)$ и, в соответствии с кривой роста (рис. 5), уменьшается от 1 до 0,5 при увеличении концентрации C . Уменьшение проявляется особенно сильно для резонансных линий даже при небольших концентрациях определяемого элемента. Для линий с метастабильными уровнями оно несколько слабее. Можно высказать некоторое общее соображение: чем выше лежит нижний уровень, соответствующий данной спектральной линии, тем меньше сказывается самопоглощение. Искровые линии менее подвержены самопоглощению, чем дуговые, особенно для атомов с высокими потенциалами ионизации.

Величина a содержит в себе функцию состава пробы $p(C_i)$, определяющую выход вещества и влияние третьих составляющих. В некоторых случаях отступления от регулярного выхода вещества выражаются в том, что выход вещества возрастает с возрастанием концентрации определяемого элемента, т. е. $p(C_i) = aC^n$; это имеет место обычно при широких интервалах изменения определяемых концентраций и при незаконченном процессе обескислечения. Такой случай выхо-

да вещества приводит к кажущемуся увеличению показателя степени b ; действительно, вместо (4.5а) будем иметь $R = a'C^{b(1+n)}$. Надо отчетливо представлять, что такое особое увеличение показателя степени в действительности определяется особыми условиями выхода вещества. Зависимость (4.5а) является математическим выражением аналитических кривых, используемых для количественного спектрального анализа и представляющих градуировочную кривую применяемого метода для конкретного типа анализа.

Исходя из этой зависимости, градуировочные кривые можно строить двумя способами: в координатах R , C и в координатах $\lg R$, $\lg C$.

В первом случае для малых концентраций примеси, когда можно принять $b = 1$ (нет самопоглощения), градуировочная кривая имеет вид прямой линии, выражающейся уравнением $R = aC$, проходящей через начало координат. Эта прямая не пройдет через начало координат, если в эталонах имеется неизвестная постоянная добавочная концентрация анализируемой примеси (например, эталоны приготовлены на загрязненной основе). Влияние третьих составляющих проявляется в изменении наклона прямой (изменение коэффициента a). Появление самопоглощения дает отклонение от прямой линии в сторону уменьшения интенсивностей.

Во втором случае (в координатах $\lg R$, $\lg C$) формула (4.5а) после логарифмирования дает уравнение прямой линии с угловым коэффициентом, равным величине b , которая предполагается постоянной в пределах некоторого интервала концентраций:

$$\lg R = \lg a + b \lg C. \quad (4.6)$$

Это наиболее распространенный способ построения аналитических кривых, дающий прямолинейную зависимость между $\lg R$ и $\lg C$, при котором можно пользоваться минимальным количеством эталонов (обычно тремя). Отсюда происходит название *метод трех эталонов*. На практике часто используются четыре-пять эталонов; это делается в связи с тем, что экспериментально определяемые величины R имеют некоторую ошибку, вследствие чего значения $\lg R$ в функции $\lg C$ не укладываются на прямую линию. Дополнительные одна-две точки позволяют провести эту прямую более надежно. Влияние третьих составляющих (изменение величины a) приводит к перемещению прямой вверх или вниз (по оси R), изменение самопоглощения изменяет наклон прямой. Если самопоглощение изменяется в пределах используемого интервала концентраций, то коэффициент b уменьшается при увеличении концентрации и градуировочная кривая отстает от прямой в сторону уменьшения величины R .

При построении градуировочной кривой необходимо выбрать определенный масштаб. По оси абсцисс откладывается $\lg C$, по оси ординат $\lg R$ или другая величина, пропорциональная $\lg R$. Масштабы по обоим осям желательно иметь одинаковыми и такими, чтобы значения ординат и абсцисс можно было легко считать, не теряя точности. Для облегчения считывания концентраций по оси абсцисс полезно одновременно с логарифмами нанести шкалу концентраций или использовать полулогарифмическую бумагу. Масштаб следует выбирать не меньше чем 200 мм на единицу $\lg R$ и $\lg C$. При работе в небольших интервалах концентраций масштаб можно брать 500 мм на единицу $\lg R$ и $\lg C$.

При построении градуировочных кривых используются две величины: одна из них непосредственно измеряется и определяет относи-

тельную интенсивность аналитической пары, другая — задана эталонами. Если вместо относительной интенсивности измеряются какие-то другие величины, хотя и связанные с нею однозначно, необходимо для построения графиков стараться брать такие параметры, чтобы в результате получалась линейная зависимость (4.6).

Наклон градуировочных кривых имеет значение для количественной оценки скорости изменения относительной интенсивности аналитической пары при изменении концентрации примеси, т. е. для суждения о *концентрационной чувствительности* методов количественного спектрального анализа. Эта чувствительность определяется производной dR/dC . Согласно (4.5а), в случае $b = 1$ для кривых, построенных в координатах R, C , концентрационная чувствительность

$$\frac{dR}{dC} = \frac{R}{C} = a. \quad (4.7)$$

Она зависит, в соответствии с (4.3), от выхода вещества в зону разряда, от концентрации возбужденных частиц и от вероятности излучения.

При наличии самопоглощения ($b < 1$) концентрационная чувствительность выражается зависимостью

$$\frac{dR}{dC} = \frac{ab}{C^{1-b}}. \quad (4.7a)$$

Величина $b < 1$ снижает концентрационную чувствительность в соответствии с ходом графика. При больших C величина $\frac{dR}{dC}$ также снижается, особенно при значительных отклонениях величины b от единицы. Из изложенного следует, что градуировочные кривые вида $R = aC^b$ выгодно применять при малых концентрациях, когда величина b равна или мало отличается от единицы.

При построении аналитических кривых в логарифмическом масштабе за меру концентрационной чувствительности примем также наклон касательных к ним, т. е. $\frac{d \lg R}{d \lg C}$, тогда в общем случае

$\frac{d \lg R}{d \lg C} = b$, т. е. концентрационная чувствительность определяется величиной b . При $b = 1$ аналитические прямые идут под углом 45° , что дает максимальную концентрационную чувствительность (см. гл. 1).

В случае нерегулярного поступления вещества наклон аналитических кривых и концентрационная чувствительность определяются выражением $\frac{d \lg R}{d \lg C} = b(n + 1)$. При $n > 0$ концентрационная чувствительность повышается; другими словами, условия определения концентрации примеси улучшаются и одновременно повышается чувствительность определения. Подобное явление имеет, например, место при определении цинка в латунях в пределах концентрации 20—45% при непродолжительном обыскривании.

§ 14. ВИЗУАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ЭМИССИОННОГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Основные соотношения. Визуальные методы основаны на использовании свойств человеческого глаза. Эти свойства кратко можно сформулировать следующим образом.

1) Средняя чувствительность глаза к восприятию излучения различных длин волн резко различна. В зеленой области спектра ($\lambda 5500 \text{ \AA}$) чувствительность максимальна, к красному и фиолетовому концам спектра она быстро падает; так, для $\lambda 6500$ и 4700 \AA чувствительность падает в 8 раз, а для $\lambda 7000$ и 4200 \AA — уже в 100 раз. Таким образом, крайние фиолетовая и красная части спектра воспринимаются с трудом.

2) Чувствительность глаза повышается, если глаз предварительно находился в темноте (адаптирован на темноту); поэтому визуальный количественный анализ должен производиться в затемненном помещении.

3) Глаз очень точно констатирует равенство яркостей двух освещенных полей (двух спектральных линий) одного цвета, может отметить, какое поле ярче, но очень плохо оценивает количественную разницу в яркости. Поэтому измерения относительных интенсивностей двух линий должны производиться путем уравнивания видимых яркостей при помощи какого-либо фотометрического устройства.

4) Точность оценки равенства яркостей высока для двух соприкасающихся полей и сильно падает, когда поля расположены раздельно, особенно если между ними находятся другие светлые поля (например, другие спектральные линии). Точ-

Рис. 38. Оптическая схема стилометра СТ-1: 1 — входная щель, закрытая защитным окошком; 2 — объективы коллиматора и камеры; 3 — трехпризменная диспергирующая система с отклонением луча на 90° ; 4 — окуляр; 5 — поляризатор — призма Волластона с лимбом для отсчета поворота; 6 — анализатор — двойная призма Франка—Риттера с лимбом для отсчета поворота. Детали 4, 5, 6 в совокупности представляют поляризационный фотометр

ность оценки равенства яркостей падает для полей, несколько различающихся по цвету.

Для визуального количественного анализа используются специализированные спектрометры с фотометрическими приспособлениями, так называемые *стилометры*. Существуют два типа стилометров, оба с трехпризменной диспергирующей системой (чтобы разрешать отдельные линии сплавов с богатыми спектрами). Эти приборы различаются типом применяемого фотометра и своим внешним видом. Один из стилометров (СТ-1) снабжен поляризационным фотометром (первый образец стилометра); другой (СТ-7) снабжен клиновым фотометром (более поздняя разработка). В простейшем виде клиновой фотометр используется также и в стилоскопе СЛ-11 (§ 12). Рассмотрим подробнее устройство этих стилометров и работу с ними.

Стилометр СТ-1. Оптическая схема его изображена на рис. 38. Изображение спектра получается непосредственно перед окуляром (4) в плоскости P . Переход от одной области спектра к другой осуществляется поворотом центральной призмы диспергирующей системы (3). Лучи света, прежде чем дать изображение спектра, проходят через поляризатор — призму Волластона (5), которая делит их на две ча-

сти, смещенные друг относительно друга в вертикальном направлении и поляризованные в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Таким образом, в окуляр видны два спектра друг над другом. Изменением высоты входной щели (I) можно менять высоту этих двух спектров, добиваясь их точного соприкосновения. Поворот призмы Волластона вокруг оптической оси зрительной трубы стилометра позволяет (в некоторых пределах, определяемых конструкцией призмы) смещать спектры в стороны до расположения друг над другом двух линий аналитической пары. После того как линии аналитической пары приведены в соприкосновение друг с другом, поворотом анализатора уравнивают их яркости. Действие поляризационного фотометра

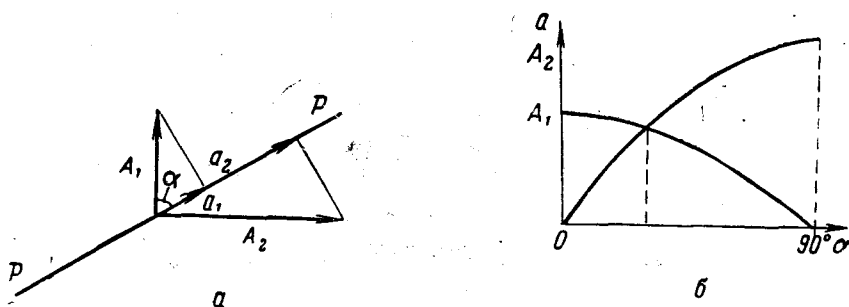


Рис. 39. Принцип действия поляризационного фотометра: а — схема изменения амплитуд; б — схема уравнивания интенсивностей

сводится к следующему. Мы сравниваем интенсивности I_1 и I_2 двух спектральных линий λ_1 (примеси) и λ_2 (основы). Эти две линии находятся друг над другом; пусть для определенности линия основы находится внизу. Пусть световые колебания в верхнем спектре (т. е. линии λ_1 примеси) совершаются в вертикальном направлении; на рис. 39, а эти колебания представляет вектор A_1 . Тогда вектор A_2 представит направление световых колебаний для линии основы λ_2 (т. е. в нижнем спектре).

Призма-анализатор сводит эти взаимно перпендикулярные колебания в некоторую плоскость PP , определяемую поворотом анализатора. За начальное положение ($\alpha=0$) анализатора принимаем такое его положение, когда нижний спектр с линией сравнения исчезает, а яркость верхнего спектра максимальна. При положении анализатора, показанном на рис. 39, а, через анализатор пройдут колебания обоих лучей, причем по закону Малю для интенсивностей I'_1 и I'_2 , прошедших через анализатор, имеем:

$$I'_1 = I_1 \cos^2 \alpha, \quad (4.8)$$

$$I'_2 = I_2 \sin^2 \alpha.$$

При установке полей стилометра на одинаковую яркость $I'_1 = I'_2$, откуда

$$R = \frac{I_1}{I_2} = \operatorname{tg}^2 \alpha. \quad (4.9)$$

Эта формула позволяет определить относительную интенсивность спектральных линий по отсчету угла α поворота анализатора в момент равенства яркости полей.

Зависимость (4.5а), лежащая в основе всех методов количественного спектрального анализа, в данном частном случае имеет вид:

$$\operatorname{tg}^2 \alpha = aC^b, \quad (4.10)$$

или после логарифмирования:

$$\lg \operatorname{tg}^2 \alpha = \lg a + b \lg C. \quad (4.11)$$

Эти зависимости являются математическим выражением вида аналитических кривых, получаемых в результате градуировки, проводимой при помощи группы эталонов, соответствующих сорту анализируемых проб. Аналитические кривые можно, строго говоря, строить как зависимости угла α от концентрации C или $\lg a$ от $\lg C$, однако, как показывают (4.10) и (4.11), такие зависимости очень сложны, между тем зависимость $\lg \operatorname{tg}^2 \alpha$ или $\lg \operatorname{tg} \alpha$ от $\lg C$ представляется прямой линией с угловым коэффициентом b или $\frac{b}{2}$. Для построения такой прямолинейной зависимости необходимо небольшое число (не менее трех) эталонов, т. е. можно пользоваться *методом трех эталонов*.

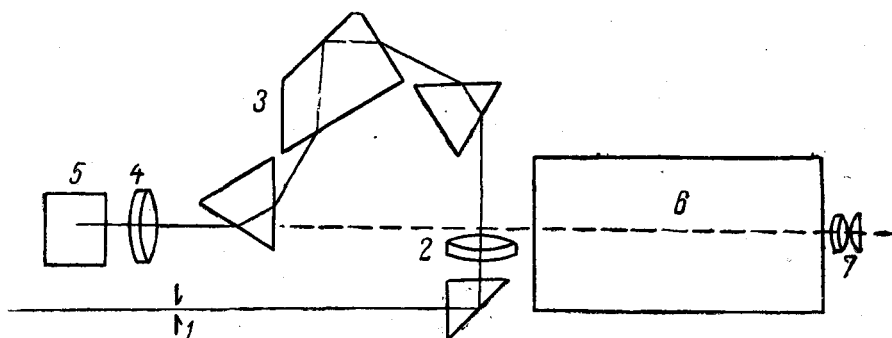


Рис. 40. Оптическая схема стилометра СТ-7: 1 — входная щель; 2 — объектив коллиматора; 3 — трехпризменная диспергирующая система; 4 — камерный объектив; 5 — прямоугольная призма, переводящая лучи из плоскости чертежа в верхнюю плоскость, параллельную чертежу, в которой расположены клиновой фотометр 6 и окуляр 7

Стилметр СТ-7 снабжен линейным клиновым фотометром. Оптическая система (рис. 40) прибора весьма сложна, но она обеспечивает выделение аналитических линий из спектра и расположение их рядом близко одна к другой, что повышает точность фотометрирования. Для этой цели служит система из разделительной 1 и соединительной 5,5' призм (рис. 41), расположенных во входной и выходной частях клинового фотометра. Камерный объектив дает изображение части спектра внутри разделительной призмы 1 в плоскости P . На внутренней грани (aa') разделительной призмы находится прямоугольная зеркальная полоска, которая отражает лучи в одну ветвь фотометра (2, 3, 4, 5) (ход луча показан пунктиром). По обе стороны этой полоски лучи света проходят дальше и внешней поверхностью призмы (1) направляются во вторую ветвь фотометра (путь лучей показан сплошными линиями). Эти лучи вновь сходятся на поверхности bb' соединительной призмы (5). Первый луч отражается на внутренней грани призм (bb') от прямоугольной зеркальной полоски, другие проходят мимо этой полоски. Таким образом, в окуляре, расположенном за призмой (5,5'), часть спектра мы видим как бы в окне, ограниченном размерами этой полоски, часть спектра — по обе стороны окна.

Поворотом призм диспергирующей системы можно в окно с одного его края привести одну из аналитических линий (например, линию приреси). Вторая линия основы приводится в соприкосновение с первой

вне окна путем сдвигания спектра при помощи перемещения призмы (3') и объектива (4').

После того как обе линии приведены в близкое соседство, производится уравнивание их яркостей путем перемещения клиньев фотометра.

Фотометрические клинья представляют собой стеклянные клинья,

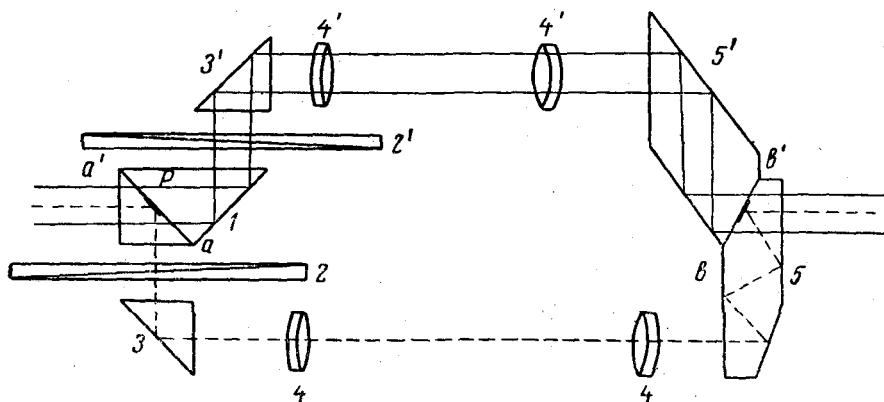


Рис. 41. Оптическая схема клинового фотометра стилометра СТ-7: 1 — разделительная призма; 2, 2' — клинья фотометра; 3, 3' — прямоугольные призмы, направляющие лучи параллельно друг другу через объективы 4, 4'; 5, 5' — соединительная призма, соединяющая лучи от двух частей фотометра и посылающая их в окуляр

вырезанные из серого нейтрального поглощающего стекла, склеенного с такими же клиньями прозрачного стекла, чтобы устранить отклоняющее действие клиньев.

Ослабляющее действие поглощающих клиньев основано на законе Бугера:

$$I = I_0 e^{-kx}, \quad (4.12)$$

где I_0 и I — интенсивности падающего света и света, прошедшего через клин, k — постоянная клина и x — толщина поглощающего слоя. Это соотношение можно записать для линий примеси 1 и основы 2. Пусть при равенстве яркостей сравниваемых линий толщины клиньев соответственно равны x_1 и x_2 . Тогда $I_{01} \cdot e^{-kx_1} = I_{02} \cdot e^{-kx_2}$, или, после логарифмирования (отбрасывая индекс 0):

$$\lg R = \lg \frac{I_1}{I_2} = k(x_2 - x_1). \quad (4.13)$$

При этом предполагается, что постоянные k одинаковы для обоих клиньев. От толщины x клиньев можно перейти к линейному их перемещению l , если при изготовлении клиньев обеспечено равенство градиентов этих клиньев $\frac{\Delta x}{\Delta l} = \gamma$. В этом случае вместо (4.13) получаем:

$$\lg R = k\gamma(l_2 - l_1) = k'(l_2 - l_1),$$

где k' — новая постоянная, l_1 и l_2 — отсчеты положения клиньев.

Используя основную зависимость (4.6), получаем следующее выражение для аналитической зависимости между концентрацией и относительным перемещением клиньев $\Delta l = l_2 - l_1$:

$$k\Delta l = \lg a + b \lg C. \quad (4.14)$$

Последнее выражение дает линейную зависимость между относительным перемещением клиньев Δl и логарифмом концентрации. Необходимо отметить, что это справедливо только в том случае, если градиенты оптической плотности клиньев с большой степенью точности одина-

ковы по всей длине клиньев, а величины k одинаковы и не зависят от длины волны.

Пример. В качестве примера работы со стилометрами приведем случай построения аналитических кривых для определения хрома в легированных сталях. Условия работы следующие: аналитическая пара линий Cr 5208,4—Fe 5227,2, возбуждение для стилометра СТ-1—искровой генератор ИГ-2 по простой схеме $C=0,01 \mu\phi$, $L=0,01 \text{ мкн}$; для стилометра СТ-7—дуговой генератор ДГ-2 при токе 4а, межэлектродный промежуток 2,5 мм, вспомогательный электрод медный. Вид аналитических кривых представлен на рис. 42. Следует отметить, что в стилометре СТ-7 яркость спектра

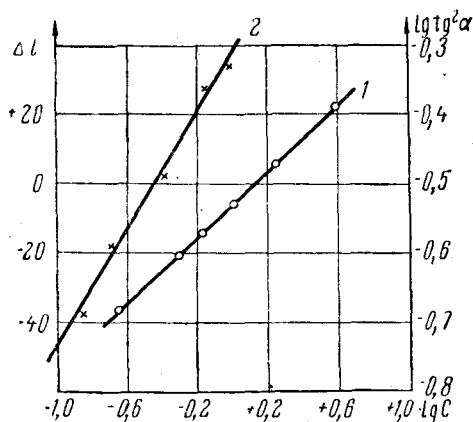


Рис. 42. Аналитические кривые для анализа хрома в сталях при помощи стилометра СТ-1 (1) и стилометра СТ-7 (2)

несколько меньше, чем в СТ-1, из-за большого количества оптических деталей. Поэтому для проведения анализа рекомендуется использовать источники возбуждения, дающие интенсивные спектры, например дугу переменного тока (генератор ДГ-2) или конденсированную искру в простой схеме при небольшом числе вспышек искры в полупериод тока.

§ 15. ИЗМЕРЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ МЕТОДОМ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ФОТОМЕТРИРОВАНИЯ

Фотографические методы количественного спектрального анализа используют фотографическую пластинку в качестве приемника излучения. Измерение концентрации пробы по спектру, полученному на фотографической пластинке, должно производиться с учетом свойств этой пластинки. Наличие спектра на фотографической пластинке является важным преимуществом таких методов анализа, так как сохраняется первичный документ, по которому в случае необходимости можно произвести контрольное определение концентрации. Вместе с тем проявление и фотометрирование этой пластинки требуют определенных затрат времени, что задерживает проведение анализа и является серьезным неудобством при проведении экспрессного анализа, требующегося для контроля работы литейных цехов.

Свойства фотографической пластинки

Основные закономерности. Если в спектрографе на фотографическую пластинку падает свет, создающий на ней освещенность (§ 8), измеряемую в $\text{эрг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, то за время освещения на эмульсию будет действовать количество освещения $H = Et$. В результате этого в красителях галоидного серебра образуются центры скрытого изображения, которые при последующем проявлении дают некоторое почернение проявлен-

ного изображения. Плотность почернения S принято определять выражением

$$S = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{A_0}{A}. \quad (4.15)$$

Здесь I_0 — интенсивность пучка света, проходящего при фотометрировании проявленной фотопластинки через непочерненное место, а I — интенсивность того же пучка света, прошедшего через почерненное место; A_0 и A — пропорциональные им величины отсчетов, получаемые при фотометрировании на миллиметровой шкале микрофотометра МФ-2 или МФ-4. Зависимость плотности почернения S от количества освещения H , представленная на рис. 43, носит название *характеристической кривой* пластинки. Для целей спектрального анализа представляют интерес две части характеристической кривой: нижняя — криволинейная, представляющая область недоержек, и прямолинейная часть — область нормальных почернений. Эта последняя область может быть представлена выражением

$$S = \gamma \lg H - \gamma \lg H_i. \quad (4.16)$$

Здесь $\gamma = \operatorname{tg} \alpha$ определяет угловой наклон прямолинейного участка и называется *коэффициентом контрастности*; H_i — инерция фотографической пластинки.

Для того чтобы получить разные почернения S , необходимо изменять либо время экспонирования, либо освещенность. Однако результат будет разный, так как почернение фотографической эмульсии не подчиняется закону взаимозаместимости величин E и t . В общем случае закон изменения почернения может быть выражен таким образом:

$$S = \gamma \lg Et^p - \gamma \lg H_i, \quad (4.16a)$$

где p — постоянная Шварцшильда, характеризующая отклонение от закона взаимозаместимости и зависящая от величины и характера освещения.

Как следует из формулы (2.8a), освещенность E для данной длины волны фотографической пластинки в спектрографе зависит от яркости B щели спектрографа, яркость в свою очередь пропорциональна интенсивности I излучения источника света ($B = kI$) (значки длин волн у E и B опускаем). Тогда выражение (4.16a) можно переписать в виде:

$$S = \gamma \lg I + \gamma p \lg t - \gamma \lg H_i + \gamma \lg k.$$

При построении характеристической кривой выгоднее изменять интенсивность света I , сохраняя величину t постоянной. В этом случае по оси абсцисс откладывается $\lg I$, что приводит к смещению характеристической кривой вдоль оси абсцисс, форма же ее не меняется, а область нормальных почернений будет выражаться формулой

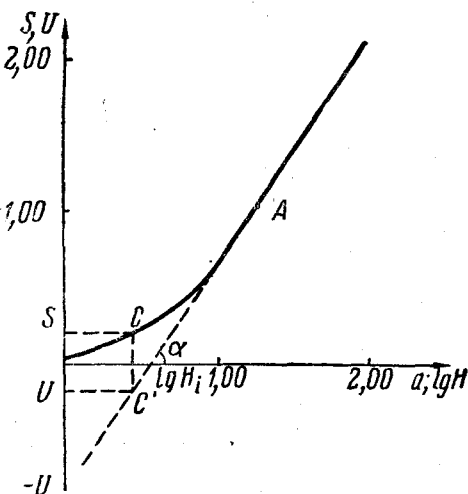


Рис. 43. Характеристическая кривая фотографической пластинки

$$S = \gamma \lg I - i, \quad (4.166)$$

где

$$i = \gamma (\lg t^p - \lg H_i + \lg k).$$

Отметим некоторые свойства фотографической эмульсии, которые отражаются на виде характеристической кривой. Прежде всего величина γ существенным образом зависит от времени проявления. При увеличении времени проявления γ растет сначала быстро, затем рост замедляется, и γ достигает своего предельного значения при длительном проявлении. Однако при этом появляется фотографическая вуаль (S_0) на неэкспонированных участках пластинки. Характеристическая кривая начинает перемещаться в вертикальном направлении параллельно самой себе. Отсюда следует, что время проявления должно быть достаточно большим, чтобы было достигнуто значение γ , близкое к предельному, но не слишком большим, чтобы вуаль была еще слабой. Это оптимальное время проявления зависит от сорта проявителя и его температуры и должно устанавливаться заранее.

Величина γ для ряда сортов фотоэмульсии зависит также и от времени экспонирования фотопластинки; как правило, при большем времени экспонирования (порядка минут) характеристическая кривая идет несколько круче, чем при малом времени экспонирования (доли сек).

Построение характеристической кривой фотопластинки производится при помощи 9-ступенчатого платинового ослабителя, прилагаемого к спектрографу. Каждая ступень такого ослабителя характеризуется своей пропускаемостью $a = \frac{I}{I_0}$, где I_0 — интенсивность света,

падающего на ступенчатый ослабитель, и I — интенсивность света, проходящего через данную ступень. В паспорте ослабителя обычно дается пропускаемость в процентах для определенной длины волны или логарифм пропускаемости $a = \lg a$. Первая и последняя ступени соответствуют 100% пропускаемости, или $a = 2,00$. Градуировка ослабителя меняется с длиной волны. В ультрафиолетовой области спектра градуировка, выполненная для 3100Å, сохраняется для области 2500—3500Å. В видимой области градуировочные данные справедливы для гораздо более узких участков спектра.

Если ступенчатый ослабитель поставить перед щелью спектрографа, то спектральные линии в спектре разделятся на участки (ступени). Интенсивность каждого участка будет выражаться произведением пропускаемости соответствующей ступени ослабителя на интенсивность линии $I = aI_0$. Для того чтобы получить характеристическую кривую, необходимо сфотографировать спектр какой-нибудь пробы или спектр железных электродов при условиях возбуждения, тождественных условиям проведения анализа. Особое внимание обращается на равномерность освещения щели спектрографа и равномерность освещения вдоль спектральных линий в спектре. Пластика тщательно проявляется с соблюдением условий возможно однородного проявления. При помощи микрофотометра МФ-2 фотометрируются спектральные линии, лежащие вблизи аналитической пары, используемой для анализа. Для построения характеристической кривой целесообразно выбрать линии различных яркостей, чтобы почернения различных ступенек этих линий охватывали значения S от 2,00 до 0,05.

По полученным почернениям ступенек отдельных линий и паспортным данным $a = \lg a$ для ослабителя строятся отрезки характеристических кривых для каждой из линий, причем на оси абсцисс отклады-

ваются величины $a = \lg a$ (данные паспорта ослабителя), по оси ординат — полученные почернения (рис. 43). Для усреднения эти отрезки сводятся в одну кривую путем сдвига в направлении, параллельном оси абсцисс.

Необходимо очень тщательно строить нижнюю часть характеристической кривой — область недодержек. Для удобства работы в области недодержек целесообразно эту криволинейную часть представить в виде прямой линии, являющейся продолжением линейной части, производя преобразование почернений. Есть два способа проведения такого преобразования.

а) Как известно, плотность почернения определяется по (4.15). Если вместо этого выражения воспользоваться более сложной функцией $W = \lg \left(\frac{A_0}{A} - 1 \right)$, то в некоторых случаях, особенно для видимой области спектра, зависимость W от логарифма пропускания ступенек получается в виде прямой на значительном участке области недодержек. Иногда величина W дает искривление характеристической кривой в обратную сторону, тогда применяется некоторая комбинация величин S и W в виде новой функции $P(l) = lS + (1-l)W$. Коэффициент l подбирается так, чтобы область недодержек представлялась в виде прямой линии на необходимом участке почернений. Для области среднего ультрафиолета для многих сортов пластинок хороший результат дает функция $P(l)$ при $l=0,5$. Функции W и $P(0,5)$ могут быть заранее табулированы в зависимости от S , измеряемой непосредственно на микрофотометре МФ-2.

б) Линейную часть области нормальных почернений тщательно построенной характеристической кривой продолжают вниз (рис. 43) и составляют вспомогательную таблицу, дающую переход от почернений S к новым величинам U . Для каждого значения S области недодержек находят соответствующее значение U для той же самой абсциссы (точки C и C' на рис. 43). Этой таблицей дальше пользуются для построения характеристической кривой и для расчета относительных интенсивностей. Удобство этого способа в том, что при нем сохраняется обычное значение γ , определенное для области нормальных почернений.

Оба способа спрямления криволинейной части характеристической кривой пригодны для данного сорта фотопластинок при сохранении условий проявления. Подобные преобразования особенно эффективны для длинноволнового участка спектра, где фотографическая пластинка имеет довольно высокую границу области недодержек (до $S=0,8 \div 1,0$). В ультрафиолетовой области эта граница обычно опускается до $S=0,4-0,5$.

Существенное значение для фотографического фотометрирования имеют *общая и спектральная чувствительности* фотопластинок.

Общая чувствительность (в единицах ГОСТ) определяется для белого света и представляет собой обратную величину такого количества освещения H , выраженного в *люкс·сек*, при котором плотность почернения равна 0,2 над фотографической вуалью при проявлении до почти предельного значения коэффициента контрастности γ . Так, например, пластинки спектральные типа II имеют общую чувствительность около 4,0 при проявлении до $\gamma=3,0$. При этом прямолинейный участок характеристической кривой простирается до значений почернений $S=3,0$. Увеличение численного значения общей чувствительности соответствует тому, что необходимо меньшее количество освещения, чтобы вызвать плотность почернения 0,2 над вуалью, т. е. эмульсия чувствительнее к действию света.

Как следует из определения, общая чувствительность фотографической пластинки относится к белому свету и не имеет никакого отношения к ультрафиолетовой области спектра.

Спектральная чувствительность (S_λ) в соответствии с ГОСТом определяется для монохроматического излучения и представляет собой обратную величину такого количества освещения H_λ , выраженного в $\text{эрг} \cdot \text{см}^{-2}$, которое дает плотность почернения $S=1,0$ над фотографической вуалью S_0 :

$$S_\lambda = \frac{1}{H_\lambda} . \quad (4.17)$$

В качестве примера на рис. 44 приведена кривая спектральной чувствительности для пластинок «спектральные типа II». Из этой кривой видно, что спектральная чувствительность довольно сильно меняется по спектру. Она максимальна в фиолетовой области спектра, резко падает в голубой и зеленой областях спектра (на 2 порядка); некоторое падение наблюдается и в ультрафиолетовой области (в 2—3 раза). Кроме

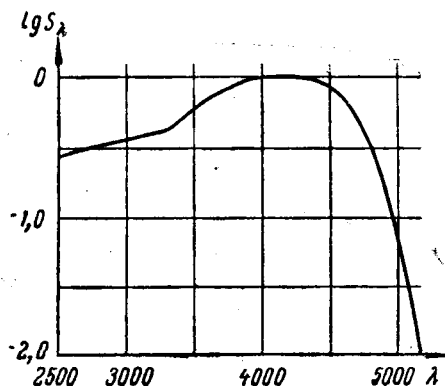


Рис. 44. Кривая спектральной чувствительности фотопластинок «спектральные типа II»

че 2500Å падение чувствительности увеличивается за счет поглощения этой области спектра желатиной. В ультрафиолетовой области (2500—3300Å), широко используемой для количественного спектрального анализа, чувствительность изменяется на 50—60%, а на участке спектра в 100Å — всего лишь на 6—7%.

С изменением длины волны подвергается изменению и величина γ . В ультрафиолетовой области (2500—3300Å) ее изменение весьма незначительно, довольно сильный рост наблюдается в более длинноволновой области. Зависимость свойств фотографической пластинки от длины волны падающего на нее излучения

ставит некоторые условия для выбора аналитических пар линий. Основное условие: две спектральные линии, входящие в аналитическую пару, должны иметь близкие длины волн, чтобы можно было пренебречь изменением спектральных свойств фотографической пластинки. В ультрафиолетовой области можно допустить разницу до 100—200Å, в длинноволновой области эта разница должна быть снижена до 20—50Å.

Кроме того, линии аналитической пары должны располагаться на пластинке близко друг к другу, так как чувствительность эмульсии является неоднородной по всей пластинке и иногда довольно сильно меняется от места к месту. Это также ограничивает расстояние между линиями одной аналитической пары в пределах 5—10 мм. Однако эти требования не всегда выполнимы, значительное отступление от них приводит к увеличению случайных и систематических погрешностей.

Метод фотографического фотометрирования

Основной задачей всех фотографических методов количественного спектрального анализа является определение относительной интенсивности спектральных линий, снятых на фотографической пластинке или

пленке. Относительные интенсивности двух спектральных линий можно определять методом фотографического фотометрирования по их почернениям на фотопластинке, используя характеристическую кривую фотопластинки. Сопоставление интенсивности двух спектральных линий разной длины волны таким путем возможно только в случае, когда свойства фотографической пластинки одинаковы для обеих линий (монокромное фотометрирование).

Определение относительных интенсивностей близких спектральных линий при наличии характеристической кривой можно проводить несколькими способами.

1) Интенсивности измеряемых линий аналитической пары лежат в области нормальных почернений или в области прямой линии в случае использования преобразованных функций. Согласно (4.166), плотность почернения двух линий, сфотографированных на одной и той же пластинке, можно выразить уравнениями:

$$S_1 = \gamma \lg I_1 - i, \quad S_2 = \gamma \lg I_2 - i.$$

Вычитая их, получим разность почернений:

$$S_1 - S_2 = \gamma \lg \frac{I_1}{I_2}.$$

Отсюда относительная интенсивность R двух спектральных линий будет определяться выражением

$$\lg R = \lg \frac{I_1}{I_2} = \frac{\Delta S}{\gamma}, \quad (4.18)$$

где ΔS — разность почернений линий, определяемая при помощи микрофотометра, γ — коэффициент контрастности, определяемый по характеристической кривой.

2) Одна или обе линии имеют почернения в области недодержки, тогда для каждого значения S с характеристической кривой снимаются значения $\lg I$. Логарифм относительной интенсивности определяется тогда как разность между логарифмами интенсивности двух линий:

$$\lg R = \lg I_1 - \lg I_2.$$

3) Для каждой линии строится своя характеристическая кривая: для более яркой линии кривая лежит выше, чем для более слабой. Эти кривые смещены одна относительно другой параллельно, если свойства пластинки для обеих линий одинаковы. Смещение этих кривых в направлении, параллельном оси абсцисс, дает непосредственно величину $\lg R$. Этим способом получают более точное значение для $\lg R$, так как при проведении характеристических кривых происходит некоторое сглаживание ошибок измерений S для отдельных точек.

4) В некоторых случаях в спектре около измеряемой линии наблюдается непрерывный фон, который увеличивает плотность почернения линий. Для получения правильных значений интенсивностей необходимо этот фон исключить. Исключение его может быть произведено при помощи имеющейся характеристической кривой. Если измерено почернение линии вместе с фоном $S_{л+ф}$ и фона $S_{ф}$ около нее (фон рекомендуется измерять по обе стороны от линии и брать среднее значение), то по этим почернениям с характеристической кривой снимаются значения $\lg I_{л+ф}$ и $\lg I_{ф}$; переходя к антилогарифмам, получают интенсивность линии в виде $I_{л} = I_{л+ф} - I_{ф}$.

В некоторых случаях целесообразно измерять интенсивность линии по отношению к фону; тогда с характеристической кривой по значениям $S_{л+ф}$ и $S_ф$ сразу получают $\lg R' = \lg I_{л+ф} - \lg I_ф$.

Далее

$$R' = \frac{I_{л+ф}}{I_ф} = \frac{I_л + I_ф}{I_ф} = \frac{I_л}{I_ф} + 1,$$

и окончательно

$$\frac{I_л}{I_ф} = R = \frac{I_{л+ф}}{I_ф} - 1.$$

Определение относительных интенсивностей двух спектральных линий, расположенных в спектральных областях с различными свойствами пластинки (гетерохромное фотометрирование), значительно сложнее и может быть сделано двумя способами при обязательном учете спектральной чувствительности пластинки.

Рассмотрим первый способ. Пусть две спектральные линии λ_1 и λ_2 с интенсивностями I_1 и I_2 дают в спектре почернения S_1 и S_2 . Для этих линий спектр снят со ступенчатым ослабителем и построены характеристические кривые, которые, вообще говоря, имеют разные значения γ . По этим кривым от почернений S_1 и S_2 необходимо перейти к почернениям, равным 1, для чего определяются коэффициенты r_1 и r_2 , на которые надо умножить интенсивности I_1 и I_2 , чтобы новые интенсивности $I_1 r_1$ и $I_2 r_2$ давали почернения $S=1$. На основании (4.17) для этих новых интенсивностей можно написать:

$$\frac{S_{\lambda_1}}{S_{\lambda_2}} = \frac{H_{\lambda_2}}{H_{\lambda_1}} = \frac{I_2 r_2}{I_1 r_1}.$$

Окончательно для относительной интенсивности двух линий имеем:

$$R = \frac{I_1}{I_2} = \frac{r_2}{r_1} \cdot \frac{S_{\lambda_2}}{S_{\lambda_1}},$$

или, после логарифмирования:

$$\lg R = \lg \frac{r_2}{r_1} - (\lg S_{\lambda_1} - \lg S_{\lambda_2}). \quad (4.19)$$

В этом выражении r_1 и r_2 измеряются по характеристическим кривым, разность логарифмов, стоящая в скобках, снимается с кривой спектральной чувствительности, которая обычно дается в значениях $\lg S_{\lambda}$.

Во втором способе гетерохромного фотометрирования производится сравнение интенсивностей измеряемых линий с участками сплошного спектра в тех же длинах волн. Источником сплошного спектра служит вольфрамовая ленточная лампа, проградуированная по цветовой температуре. Спектр этой лампы при температуре ленты T фотографируется на той же пластинке, что и измеряемый спектр, при одном и том же времени экспонирования и при однородных условиях освещения щели спектрографа. Этот спектр воспроизводит фотографически относительное распределение энергии в излучении черного тела при температуре T , равной цветовой температуре ленты лампы. Значения этой энергии E_{λ} даются в справочниках для единичного спектрального интервала (обычно 1Å).

Спектр пробы или спектр ленточной лампы при гетерохромном фотометрировании фотографируется через ступенчатый ослабитель; по

этому спектру строятся характеристические кривые для длин волн измеряемой пары линий. По характеристическим кривым определяются относительные интенсивности линий и соответствующего участка сплошного спектра. Необходимо учесть, что интенсивность сплошного спектра пропорциональна ширине спектрального интервала $\Delta\lambda$, соответствующего ширине s входной щели с учетом линейного увеличения β оптической системы и обратной линейной дисперсии. Тогда для относительной интенсивности в пределах каждой длины волны имеем:

$$r = \frac{I}{E_{\lambda}\Delta\lambda} = \frac{I}{E_{\lambda}s\beta \frac{d\lambda}{dl}}.$$

Для относительной интенсивности двух линий получаем в конечном итоге:

$$R = \frac{I_1}{I_2} = \frac{E_{\lambda_1}\beta_1 \frac{d\lambda_1}{dl} r_1}{E_{\lambda_2}\beta_2 \frac{d\lambda_2}{dl} r_2}. \quad (4.20)$$

Этот способ гетерохромного фотометрирования является наиболее распространенным, так как не требует знания кривой спектральной чувствительности фотографической пластинки; она автоматически учитывается при фотографировании сплошного спектра.

После общего рассмотрения свойств фотографической пластинки и способов измерения относительных интенсивностей перейдем к рассмотрению конкретных фотографических методов количественного спектрального анализа.

§ 16. ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЭМИССИОННОГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Метод трех эталонов. Для двух близких спектральных линий получается следующая связь между разностью почернений ΔS этих линий и их относительной интенсивностью (4.18):

$$\Delta S = \gamma \lg R.$$

Математическое выражение аналитической кривой, имея в виду (4.6), приобретает вид:

$$\Delta S = \gamma b \lg C + \gamma \lg a. \quad (4.21)$$

Это уравнение прямой линии в координатах ΔS и $\lg C$ с угловым наклоном

$$\operatorname{tg} \alpha = \gamma \cdot b. \quad (4.22)$$

Наклон возрастает с увеличением γ , при этом и концентрационная чувствительность $\frac{d\Delta S}{d \lg C} = \gamma \cdot b$ становится больше. Отсюда следует, что выгодно работать с наиболее контрастными пластинками.

В методе трех эталонов аналитические кривые строятся в координатах ΔS и $\lg C$. В случае, когда в данной области концентраций обе линии находятся в области нормальных почернений или применяется преобразование почернений, аналитическая кривая имеет вид прямой в соответствии с выражением (4.21). Если же при наименьших значениях концентраций линия примеси попадает в область недодержек, пря-

мая в нижней части имеет изгиб, аналогичный изгибу характеристической кривой.

Поскольку при работе по методу трех эталонов имеет место прямолинейная зависимость, то для построения такой прямой достаточно двух эталонов. Однако целесообразно брать три и более эталонов с целью проследить, не имеет ли прямая какое-либо не предусмотренное заранее искривление (влияние третьих составляющих), а также уточнить проведение прямой, так как каждая из точек измерена с некоторой погрешностью (погрешности фотографической пластинки, условий возбуждения спектра, неоднородности образцов и т. д.).

Аналитические прямые строятся для каждой пластинки, так как в аналитическое выражение (4.21) входят свойства пластинки в виде коэффициента контрастности γ . В связи с этим при проведении анализа необходимо на каждой пластинке фотографировать спектры эталонов, что приводит к большому расходу эталонов, к затратам времени на фотографирование спектров эталонов, обработку спектров и градуировку метода. Метод трех эталонов не приспособлен для быстрого получения результатов анализа (т. е. не принадлежит к числу экспрессных методов); он выгоден при производстве анализов очень большого числа однотипных проб. В этом случае целесообразно с помощью диафрагмы перед щелью спектрографа уменьшить высоту спектра на пластинке до 1 мм, что дает возможность расположить на пластинке до 50—60 снимков. С целью более надежного проведения градуировочной кривой эталоны фотографируются несколько раз (до 3—5 раз).

Если спектральные линии аналитической пары одинаковы по интенсивности, то $\Delta S = 0$. Это равенство интенсивностей наблюдается при вполне определенном значении концентрации, которую получим, если в (4.21) примем $\Delta S = 0$:

$$\lg C_0 = - \frac{\lg a}{b}. \quad (4.23)$$

Это значение концентрации не зависит от γ , т. е. от свойства пластинки, и, таким образом, точка прямой с координатами $\Delta S = 0$ и $\lg C_0$ является постоянной точкой. При изменении величины γ , т. е. для разных пластинок, в соответствии с (4.22) меняется угловой коэффициент прямой, прямая вращается вокруг этой постоянной точки.

Такое свойство аналитической прямой позволяет значительно сократить число эталонов, используемых при повторном построении прямой по новой пластинке. Для этого берется один эталон с концентрацией, лежащей возможно дальше от концентрации C_0 , определяется для него ΔS и через точку этого эталона и «нулевую» точку $\Delta S = 0$, $\lg C_0$ проводится прямая, которая является градуировочной прямой для данной пластинки. Таким образом метод трех эталонов превращается в *метод одного эталона*, при этом в несколько раз сокращаются затраты времени на фотографирование спектров эталонов и их обработку. Естественно, значение концентрации C_0 должно быть определено предварительно и достаточно точно, и должна быть уверенность, что значение C_0 является достаточно постоянным при небольших вариациях условий возбуждения, зависящих от случайных изменений режима генератора, применяемого при анализе.

Метод постоянной аналитической кривой. Метод трех эталонов непригоден в качестве экспрессного метода из-за больших затрат времени на построение аналитической кривой. Поэтому практически важно проводить анализ по заранее построенной кривой.

Как уже отмечалось, положение аналитической кривой зависит от

свойств фотографической пластинки. Поэтому нельзя пользоваться одной кривой для проведения анализа проб по спектрам, полученным на разных пластинках. Указанное обстоятельство приводит к тому, что градуировка, проведенная по методу трех эталонов для одной фотопластинки, не пригодна для последующих.

Для того чтобы получить постоянную аналитическую кривую, необходимо исходить из выражения

$$\lg R = \frac{\Delta S}{\gamma} = b \lg C + \lg a. \quad (4.24)$$

Если работать в области нормальных почернений, то аналитическая прямая, построенная в координатах $\lg R$ и $\lg C$, не будет зависеть от коэффициента контрастности пластинки.

В этом случае следует определять величину γ для пластинок, на которых сняты спектры эталонов, и для пластинок со спектрами анализируемых проб. Это легко сделать, если один или несколько спектров на каждой пластинке фотографировать через трехступенчатый ослабитель, прилагаемый к каждому спектрографу. Такой ослабитель имеет пропускаемость ступенек приблизительно 100, 50, 20% (прозрачность ступенек необходимо знать точно). В случае отсутствия трехступенчатого ослабителя или его градуировки можно фотографировать спектр через девятиступенчатый ослабитель. Берутся две ступеньки ослабителя с пропускаемостью α_1 и α_2 . Если обозначить через S_1 и S_2 нормальные почернения двух ступенек одной из линий аналитической пары или произвольной соседней линии, то можно написать:

$$S_1 = \gamma \lg(\alpha_1 I) - i, \quad S_2 = \gamma \lg(\alpha_2 I) - i.$$

Откуда, вычитая, получим:

$$\Delta S_{1,2} = \gamma \lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2}, \text{ или } \gamma = \frac{\Delta S_{1,2}}{\lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2}}. \quad (4.25)$$

Значит, для определения величины γ нужно найти при помощи микрофотометра почернения двух ступенек одной и той же линии, лежащие в прямолинейной области характеристической кривой, и разделить на логарифм отношения пропускаемости соответствующих ступенек ослабителя.

Этот способ учета величины γ можно видоизменить так, что не потребуется знания точного значения пропускаемости ступенек ослабителя. Если взять выражение (4.25) для другой пластинки, то отношения разностей почернений двух ступенек

$$\frac{\Delta S_{1,2}}{\Delta S'_{1,2}} = \frac{\gamma}{\gamma'} = k \quad (4.26)$$

будет характеризовать изменение величины γ при переходе от одной пластинки к другой. Как видно, в этом случае исключается величина $\lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$.

На этом основан учет изменения величины γ в *методе переводного множителя*.

Метод переводного множителя. Пусть на первой (основной) пластинке сняты спектры эталонов через трехступенчатый ослабитель и построена аналитическая прямая, выражающаяся для этой пластинки формулой

$\Delta S = \gamma \cdot b \cdot \lg C + \lg a$; кроме того, измерена величина $\Delta S_{1,2}$ для этой же пластинки. На другой пластинке, где сняты спектры проб, также измерена величина $\Delta S'_{1,2}$, однако для этой пластинки аналитическая прямая имеет иной вид: $\Delta S' = \gamma' b \lg C + \gamma' \lg a$, и для проведения анализа нельзя пользоваться прямой, построенной для основной пластинки. Умножим величины $\Delta S'$ второй пластинки на величину k (4.26), тогда получим:

$$\Delta S' k = \frac{\gamma}{\gamma'} (\gamma' b \lg C + \gamma' \lg a) = \gamma b \lg C + \gamma \lg a. \quad (4.27)$$

Правая часть этого равенства представляет собой аналитическое выражение прямой, построенной для основной пластинки. Однако, как показывает (4.27), вместо $\Delta S'$ для проведения анализа необходимо брать величины $\Delta S' \cdot k$. Умножение на величину k переводит значения $\Delta S'$ в значения, пригодные к использованию по основной аналитической прямой. В силу этого множитель k получил название переводного множителя. С целью повышения точности анализа, проводимого по методу переводного множителя, необходимо величину k определять каждый раз из нескольких спектров, полученных через трехступенчатый ослабитель.

Метод контрольного эталона. Опыт показывает, что постоянные аналитические прямые, построенные по одним и тем же эталонам, снятым на разных фотопластинках, испытывают небольшие параллельные сдвиги и изменяют свой наклон. Это объясняется некоторым изменением интенсивности фона в спектре, а также неконтролируемыми изменениями в условиях возбуждения спектра (случайные изменения сопротивления в контактах, утечка зарядов и пр.). Часто это «ползание» аналитической прямой сводится к параллельному смещению. Учет такого смещения производится при помощи фотографирования на пластинке с пробами спектра одного из эталонов (лучше для средней концентрации), называемого контрольным эталоном. Если точка, соответствующая этому эталону, попадет на аналитическую прямую, то анализ проводится по основной прямой. Если же эта точка сошла с прямой вверх или вниз, то через новое положение этой точки проводится параллельная прямая, по которой определяется данный эталон в анализируемой пробе. Контрольный эталон применяется в некоторых случаях для анализа проб, принадлежащих разным сплавам. Установлено, что разные сплавы с одной и той же основой часто имеют параллельные аналитические прямые. Если известна аналитическая прямая для одного из таких сплавов, то можно построить аналитическую прямую для другого сплава, если иметь контрольный эталон для этого сплава. Последний может подбираться из числа производственных проб, причем он должен тщательно анализироваться и по своему составу отвечать приблизительно средним концентрациям для данного сплава.

Анализ производственных проб проводится следующим образом. На пластинке вместе с пробами фотографируется спектр контрольного эталона через трехступенчатый ослабитель. По точке контрольного эталона в координатах $\lg R$, $\lg C$ проводится прямая, параллельная основной аналитической прямой; эта прямая используется для проведения анализов производственных проб, соответствующих данному контрольному эталону.

Такой метод дает хорошие результаты, если интервал концентрации в производственных пробах небольшой (0,10—0,20 в величине $\lg C$); в противном случае может существенно измениться наклон прямой и

анализ будет неверным. В современных сложных сплавах (например, жаропрочных) интервал концентраций обычно невелик, и применение метода контрольного эталона является весьма выгодным, так как снимает большие трудности в изготовлении нескольких эталонов, необходимых для применения метода трех эталонов.

Метод добавок. Сущность метода добавок заключается в следующем. Пусть дана в достаточном количестве проба с примесью очень небольшой концентрации X . Для того чтобы проанализировать такую пробу, необходимо на ее основе приготовить несколько новых проб, вводя в них известные добавки определяемой примеси. Таким образом получается несколько (3—4) проб с концентрациями X , $X+C_1$, $X+C_2$, ..., причем величина вводимой добавки соответствует ожидаемой величине X , остальные больше первой в 2, 3, 4 раза. Надежность определения в этом случае будет достаточно велика. Например, если ожидается $X \sim 0,01\%$, то следует взять $C_1 = 0,01\%$, $C_2 = 0,02\%$ и т. д. Важное значение имеет способ введения этих добавок: добавка должна вводиться в виде такого же химического соединения, как и примесь в исходной пробе. Лучше всего это достигается переводом исходной пробы в раствор, где тип химических соединений известен. В качестве добавок в этот раствор добавляется раствор того же химического соединения определяемой примеси. Внутренним стандартом обычно является какая-либо линия в спектре основы или фон около аналитических линий, если он имеется и достаточно постоянен. В случае необходимости в раствор исходной пробы добавляется в качестве внутреннего стандарта какой-либо элемент.

Спектры этих проб фотографируются через девятиступенчатый ослабитель и фотометрируются. Для обработки измерений должна быть построена характеристическая кривая, особенно тщательно в области недодержек, так как линии примеси обычно бывают слабыми. В этом случае математическое выражение аналитической кривой имеет вид:

$$R = \frac{I}{I_0} = a(C + X)^b.$$

Так как примесь в пробах находится в очень малых концентрациях, то можно принять $b=1$, т. е. считать, что самопоглощение отсутствует. Это предположение подтвердится, если точки для проб с возрастающими добавками расположатся на прямой линии. При наличии заметного самопоглощения точки для проб с наибольшими добавками будут располагаться ниже прямой, проведенной по точкам с меньшими концентрациями. При $b=1$ аналитическая прямая имеет вид:

$$R = a(C + X). \quad (4.28)$$

При построении аналитической прямой по оси ординат откладывают величину R , по оси абсцисс — известные добавки C , начиная со значения $C=0$ для первой пробы, тождественной с исходной. В этом случае получается прямая линия, исходящая из точки ($C=0$, $R=R_0$) под некоторым углом к оси абсцисс (рис. 45). Продолжение полученной прямой до пересечения с отрицательной частью оси абсцисс дает значение неизвестной концентрации X , в соответствии с решением уравнения (4.28), если в нем положить $R = 0$.

Точность определения зависит от первоначального выбора значений концентрации добавок. Если окажется, что величина X значитель-

но меньше первой введенной добавки, то определение необходимо повторить, соответственно уменьшив величину добавки. Может случиться и наоборот, взятая добавка слишком мала, тогда полученные относительные интенсивности R почти не будут давать изменения с увеличением добавки, в этом случае надо изготовить пробы с большей величиной добавок.

Здесь не рассматриваются другие способы построения градуировочных кривых, например, по почернениям и логарифмам концентраций (последовательные приближения) и случай, когда $b > 1$, что соответствует случаю нерегулярного поступления вещества в зону разряда.

Недостатки и преимущества фотографических методов количественного спектрального анализа. Несмотря на очень широкое распространение фотографических методов анализа, им присущи серьезные недостатки. Среди них основными являются: а) относительно большие

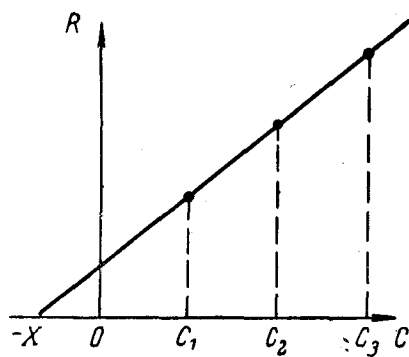


Рис. 45. Аналитическая прямая для метода добавок

потери времени на фотографическую обработку пластинки и ее фотометрирование. Эти потери становятся особенно ощутимыми, когда необходимо произвести срочный (экспрессный) анализ 1—2 образцов; б) погрешности фотографической пластинки вследствие неоднородности эмульсионного слоя и неоднородности проявления; эти погрешности особенно сильно возрастают при значительных расстояниях между аналитическими линиями на пластинке.

При развитии фотографических методов анализа повышение точности анализа было достигнуто за счет усовершенствования генераторов возбуж-

дения спектра: переход к управляемому разряду искры (ИГ-2), использование дугового разряда переменного тока с принудительным зажиганием (ДГ-2). При этом погрешности анализа снизились и стало возможным получать результаты с точностью до 3—5% от определяемой величины даже при анализе таких сложных сплавов, как жаропрочные и специальные стали. Погрешности, получаемые за счет неоднородности эмульсии фотографической пластинки и неоднородности проявления, достигают 2—2,5%, не позволяя повысить дальше точность анализа.

Указанные недостатки не позволяют сократить существенным образом затраты времени при фотографических методах анализа, иначе говоря, повысить «экспрессность» анализа. Между тем современная скоростная металлургия требует проведения количественного определения за 3—5 минут при повышении точности определения до относительной ошибки в 1% от определяемой величины.

Фотографические методы имеют, однако, весьма важное преимущество получения с их помощью полной информации по спектру. При проведении анализа определенных элементов всегда имеется возможность обнаружить другие элементы, по каким-либо случайным причинам находящиеся в анализируемой пробе. Несмотря на это преимущество, для дальнейшего улучшения методов количественного спектрального анализа целесообразен переход к фотоэлектрическим методам анализа.

§ 17. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЭМИССИОННОГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Основные положения. В основе фотоэлектрических методов спектрального анализа лежат те же зависимости (4.5а) и (4.6), что и в основе визуальных и фотографических методов. Задачей фотоэлектрических методов является, как и в случае визуальных и фотометрических методов, измерение интенсивностей линий аналитической пары по величине электрического сигнала, получаемого с фотоэлектрического приемника. Современные радиотехнические средства позволяют создавать такие схемы, которые на своем выходе дают конечный результат либо в виде графической, либо напечатанной цифровой записи.

Построение градуировочных кривых производится по эталонным образцам. Полученные кривые являются постоянными и аналитическими кривыми, если только источник возбуждения спектров и фотоэлектрические приемники являются достаточно стабильными; последнее условие является совершенно обязательным для фотоэлектрических методов. Только в этом случае можно значительно повысить точность анализа и существенно сократить сроки его проведения, не прибегая очень часто к контролю стабильности градуировочных кривых.

Трудности применения фотоэлектрических приемников ясны хотя бы из того факта, что необходимо регистрировать очень слабые световые потоки в пределах спектральных линий. Действительно, при ширине щели спектрографа 0,05 мм и высоте 2 мм в пределах изображения спектральной линии на фотографическую пластинку при экспозиции 30 сек падает всего лишь $3 \cdot 10^{-3}$ эрг энергии, если достигается плотность почернения $S=1$ (для спектральных пластинок типа II в области 3000 Å). Это дает мощность лучистого потока $1 \cdot 10^{-11}$ вт. Для проведения спектрального анализа необходимо регистрировать на порядок более слабые потоки с точностью не хуже 0,5%. Современный сурьмяно-цезиевый вакуумный фотоэлемент при чувствительности 10^{-4} а/лм будет давать ток 10^{-13} а. Для непосредственного измерения таких слабых токов с точностью до 0,5% необходимы весьма чувствительные гальванометры, что совершенно неприемлемо для заводских, особенно цеховых, лабораторий. Необходимо поэтому применять различные усилительные устройства, чтобы использовать сравнительно более простые и надежные в условиях цеховых лабораторий измерительные приборы.

Фотоэлектрическая установка для спектрального анализа состоит из следующих частей: 1) генератор возбуждения спектров; 2) спектральный прибор с фотоэлектрическими приемниками; 3) усилительное и измерительное устройства; 4) стабилизированный блок питания; 5) отсчетно-регистрирующее устройство. Ко всем частям установки предъявляются особые требования, вытекающие из условий работы установки. Эти требования следующие: а) установка должна работать в условиях цеховой лаборатории при значительных колебаниях температуры и влажности воздуха, при наличии вибраций, неизбежных в условиях крупного металлургического или машиностроительного завода; б) установка должна обеспечить существенное повышение точности анализа (относительная ошибка 1—2%) и скорости анализа (до 3—5 мин); в) электронная схема установки должна быть надежно защищена от радиопомех главным образом со стороны генератора возбуждения спектра; г) установка должна обеспечивать полный анализ

проб разных сортов сплавов, идущих в условиях данного производства. Рассмотрим особенности работы отдельных частей фотоэлектрической установки.

Генератор возбуждения спектров должен обеспечивать получение спектра значительной яркости со стабильным возбуждением, т. е. с выделением в разрядном промежутке между электродами строго постоянного количества энергии. Генераторы ИГ-3 и ДГ-2, вполне удовлетворительные для фотографических методов анализа, в данном случае не дают нужной стабильности. К моменту зажигания разряда между электродами на зарядном конденсаторе генератора запасается некоторое количество энергии $E = \frac{1}{2}CV^2$, зависящее от емкости C и от напряжения V , которое меняется с частотой питающего генератор тока.

Таким образом, эта энергия равна

$$E = \frac{1}{2} CV_0^2 \sin^2 \varphi.$$

Разряд конденсатора через промежуток между электродами должен происходить при одной и той же фазе φ ; точность выдерживания фазы должна быть во всяком случае не хуже, чем с погрешностью в 2° . Такую точность фазы поджига разряда нельзя обеспечить постоянством вспомогательного искрового промежутка, как это делается в генераторах ИГ-3 и ДГ-2; лучше всего точность фазы обеспечивается электронной схемой с фазовращательным устройством, позволяющей задавать и выдерживать необходимое значение фазы φ с большой степенью точности (генератор ГЭУ-1 с электронным управлением). Постоянство энергии, реализуемой в промежутке между электродами, зависит существенным образом от величины этого промежутка, характера зачистки поверхности электродов, размеров электродов, что повышает требования к этим операциям. В частности, промежуток между электродами должен устанавливаться с точностью 0,01—0,03 мм, с такой же степенью точности должна производиться зачистка поверхности электродов.

Спектральный прибор является, по существу, монохроматором; излучение аналитической линии направляется на фотокатод фотоэлектрического приемника, установленного непосредственно за выходной щелью. Для проведения анализа по нескольким элементам либо последовательно выводят на одну выходную щель аналитические линии различных определяемых элементов (одноканальный прибор, принцип визуального стилометра), либо в приборе устанавливается много выходных щелей с фотоэлектрическими приемниками, за ними по числу определяемых примесей и производится одновременная регистрация энергии во всех аналитических линиях (многоканальный прибор). От спектрального прибора требуется значительная линейная дисперсия, чтобы выходной щелью (которая всегда шире, чем спектральная линия) можно было надежно выделить нужную аналитическую линию, особенно в сложных спектрах. Поэтому многоканальные приборы обычно строятся на базе вогнутых дифракционных решеток, установленных в схеме Пашена—Рунге. Выходные щели, пропускающие нужные аналитические линии, устанавливаются по кругу Роуленда.

Аналитические линии выбираются несколько иначе, чем в фотографических методах анализа. Здесь для выбора доступна очень широкая область спектра от ультрафиолетовой области, ограниченной прозрачностью окна приемника, до длинноволновой границы чувстви-

тельности фотокатода (при обычно применяемых сурьмяно-цезиевых катодах — до зелено-желтой области спектра). Часто используются спектральные линии в спектрах различных порядков решетки.

Далее, при высокой стабильности работы генератора возбуждения нет необходимости подбирать строго гомологические линии, поэтому для всех определяемых элементов используется одна линия сравнения.

От спектральных приборов требуется высокая температурная устойчивость. Выходные щели установлены неподвижно, поэтому смещение спектральных линий относительно этих щелей даже в пределах нескольких тысячных долей миллиметра приводит к погрешностям анализа. В связи с этим приборы термостатируются и устанавливаются в специальном помещении с кондиционированием воздуха.

Фотоэлектрические приемники.

В качестве приемников энергии применяются вакуумные фотоэлементы с внешним фотоэффектом и многокаскадные фотоэлектронные умножители (ФЭУ) с сурьмяно-цезиевым катодом, обладающим чувствительностью в области от 2100 до 6500Å (рис. 46). Добавление в такой катод некоторых количеств натрия и калия (мультищелочные катоды) сдвигает красную границу чувствительности до 8000Å. Для работы в такой широкой области спектра фотоэлементы и ФЭУ снабжаются увиолевыми окнами, прозрачными до 2100Å. Приемники в кварцевых баллонах позволяют работать в еще более коротковолновой области до 1700Å.

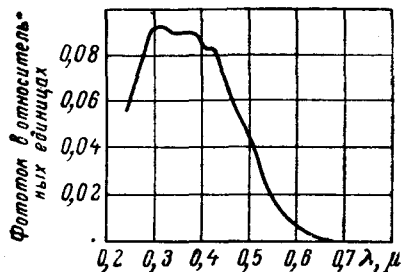


Рис. 46. Спектральная характеристика сурьмяно-цезиевого фотоэлемента

Фотоэлемент состоит из двух электродов — катода и анода, помещенных в хорошо эвакуированный стеклянный баллон. Катодом является либо пластинка, либо внутренняя поверхность стеклянного баллона, подвергшаяся специальной обработке, в результате чего она приобретает светочувствительные свойства. На электроды фотоэлементов подается разность потенциалов в 100—200 в от внешнего источника постоянного напряжения. Для измерения фототока используются чувствительные гальванометры или усилительные схемы.

Фотоэлектронные умножители представляют собой прибор, состоящий из фотоэлемента, между катодом и анодом которого расположены вторичные эмиттеры, обеспечивающие внутреннее усиление фототока (рис. 47). Действие эмиттеров основано на том, что каждый электрон, падающий на эмиттер, вырывает из него несколько вторичных электронов (вторичная эмиссия). Специальная форма пластинок фотокатода и эмиттеров обеспечивает фокусировку пучков электронов; в зависимости от коэффициента вторичной эмиссии и числа эмиттеров в ФЭУ достигается значительное усиление фототока до 10^6 и более раз. При работе с ФЭУ на фотокатод и каждый эмиттер подается напряжение, составляющее для каждого каскада 50—150 в. Стабильность во времени характеристик фотоэлементов и ФЭУ является непременным условием применения их для фотоэлектрических методов анализа. Простой вакуумный фотоэлемент, имеющий катод и анод в хорошо обезгаженном баллоне, обладает высокой стабильностью. ФЭУ менее устойчивы; в них сильнее проявляется вредное действие

остаточных газов на фотокатод и вторичную эмиссию эмиттеров. Часто наблюдается утомление эмиттеров на последних каскадах, что приводит к понижению внутреннего усиления и падению чувствительности. Иногда внутри ФЭУ происходят обратимые и необратимые изменения во время работы, отчего меняется чувствительность. Эти свойства ФЭУ приводят к необходимости часто контролировать чувствительность ФЭУ и вводить поправки в первоначально построенные аналитические кривые. Вместе с тем ФЭУ особенно выгодно использовать в качестве приемников, так как наличие каскадов вторичной электронной эмиссии дает значительное усиление (до 10^5 — 10^6 раз) фототока, идущего от фотокатода. Если интегральная чувствительность фотоэлемента обычно определяется величиной 50—100 $\mu\text{а/лм}$, то для ФЭУ она достигает

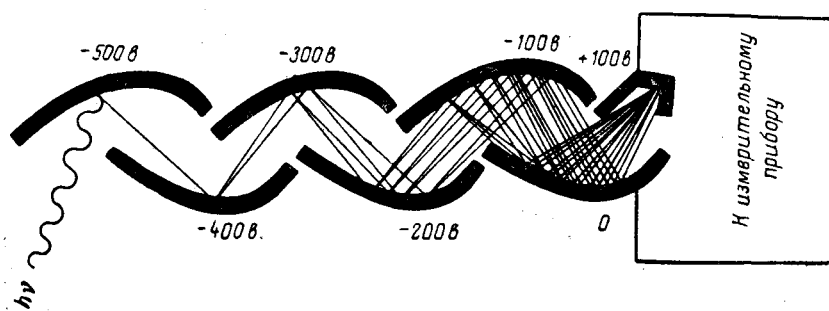


Рис. 47. Схема действия фотоэлектронного умножителя

значений в 100 $\mu\text{а/лм}$. Конечно, такие токи снимать с ФЭУ нельзя; обычно работают с токами, не превышающими 10^{-4} а , при которых сохраняется линейность характеристики ФЭУ, т. е. фототок пропорционален световому потоку, падающему на фотокатод ФЭУ.

При фотоэлектрических измерениях существенную роль играет темновой ток приемника, вернее, отношение величины измеряемого сигнала к величине темнового тока (отношение сигнал/шум). Темновой ток зависит от термоэлектронной эмиссии фотокатода и эмиттеров (полезно поэтому приемник охлаждать до низких температур) и от их автоэлектронной (холодной) эмиссии. Эмиссия от фотокатода и первых эмиттеров усиливается последующими эмиттерами ФЭУ и составляет значительную долю темнового тока. Для ФЭУ темновой ток существенно зависит от утечек тока по баллону, от приложенной разности потенциалов и растет пропорционально росту чувствительности. Так, ФЭУ-19 с фиолетовым окном и сурьмяно-цезиевым катодом при рабочем напряжении 1500 в имеет интегральную чувствительность 100 $\mu\text{а/лм}$ и темновой ток $3 \cdot 10^{-8}\text{ а}$ при чувствительности катода $25 \cdot 10^5 \mu\text{а/лм}$ и дает таким образом усиление в $4 \cdot 10^6$ раз. Пусть измеряется спектральная линия со световым потоком $7 \cdot 10^{-10}\text{ лм}$ (мощность 10^{-12} вт); ФЭУ-19 даст ток $7 \cdot 10^{-8}\text{ а}$ при темновом токе, в два раза меньшем. Ясно, что такие измерения не будут достаточно уверенными, необходимо выбирать экземпляры ФЭУ с меньшим темновым током (например, фотоумножители Р-3 или Р-5) либо применять средства компенсации темнового тока.

Для фотоэлемента отношение сигнал/шум несколько лучше. Если применять фотоэлементы с охранными кольцами и повышенной изоляцией поверхности баллонов (гидрофобные покрытия), то темновой ток

уменьшается до 10^{-14} а. Это при чувствительности фотокатода 10^{-4} а/лм для той же спектральной линии $7 \cdot 10^{-10}$ лм дает ток $7 \cdot 10^{-14}$ а.

Измерительная система работает по методу накопления заряда на конденсаторах; такой режим работы вполне эквивалентен фотографической регистрации, при которой за время экспонирования накапливается световое действие (количество освещения). При этом усредняются неизбежные колебания излучения источника света. Задачей измерительной системы является измерение количества электричества или потенциала, получаемого на накопительном конденсаторе за время экспонирования. Отсчет, даваемый измерительной системой, пропорционален лучистому потоку, идущему через выходную щель монохроматора на фотоэлектрический приемник, т. е. интенсивности спектральной линии, при условии, конечно, если фотоэлектрические приемники работают в линейной области характеристики; это условие обычно бывает выполнено. Как указано в § 13, при количественном спектральном анализе необходимо измерять относительную интенсивность аналитической пары линий. В соответствии с выражением (4.6а) целесообразно применить такую измерительную систему, которая дает на выходе логарифм относительной интенсивности. Обычно это осуществляется в схеме разряда накопительного конденсатора через сопротивление R . Пусть C — емкость накопительного конденсатора, V_0 — напряжение, до которого он зарядился во время экспонирования; тогда на этом конденсаторе накоплено количество электричества $Q = CV_0$. При замыкании конденсатора через сопротивление R в последнем пойдет ток, и количество электричества в конденсаторе начнет уменьшаться по уравнению

$$dQ = CdV = -idt = -\frac{V}{R} dt,$$

откуда

$$V = V_0 e^{-\frac{t}{RC}}. \quad (4.29)$$

На рис. 48 дана одна из схем фотоэлектрической установки, позволяющей измерять логарифм относительной интенсивности двух спектральных линий. На фокальной поверхности вогнутой дифракционной решетки (3) установлены две выходные щели, изображения которых проектируются на фотокатоды двух фотоэлементов (4) и (4'). К этим фотоэлементам приложено напряжение от батареи E . При экспонировании фотокатоды освещены, ключи K_1 и K_2 разомкнуты, и конденсаторы C_1 и C_2 заряжаются до потенциалов V_1 и V_2 . На фотоэлементы падают световые потоки Φ_1 и Φ_2 , пропорциональные интенсивностям I_1 и I_2 измеряемых спектральных линий, т. е. $\Phi_1 = k_1 I_1$ и $\Phi_2 = k_2 I_2$. Коэффициенты k_1 и k_2 , вообще говоря, будут различными в зависимости от характеристики оптической системы спектрального прибора и дифракционной решетки. Потенциалы на конденсаторах пропорциональны упавшим на фотокатоды световым потокам и времени экспонирования τ , тогда

$$V_1 = \Phi_1 \gamma_1 \tau = k_1 \gamma_1 I_1 \tau \text{ и } V_2 = \Phi_2 \gamma_2 \tau = k_2 \gamma_2 I_2 \tau. \quad (4.30)$$

Здесь γ_1 и γ_2 — спектральные чувствительности фотоэлементов.

По окончании экспонирования ключи k_1 и k_2 замыкаются одновременно и начинается разрядка конденсаторов через сопротивления R_1 и R_2 . Разрядные токи усиливаются усилителями (5) и (6) и вызывают срабатывание реле, которое запускает самописец (7).

Пусть каждый конденсатор разряжается до одного и того же значения потенциала V_k , тогда длительность t разрядки каждого конденсатора в соответствии с (4.29) определится выражением

$$V_k = V_1 e^{-\frac{t}{R_1 C_1}} \text{ и } V_k = V_2 e^{-\frac{t_2}{R_2 C_2}}.$$

Отсюда

$$\frac{V_1}{V_2} = e^{-\left(\frac{t_1}{R_1 C_1} - \frac{t_2}{R_2 C_2}\right)}.$$

Примем: $R_1 C_1 = R_2 C_2 = R_0 C_0$,

тогда

$$\frac{V_1}{V_2} = e^{-\frac{\Delta t}{R_0 C_0}} \text{ или } |\Delta t| = R_0 C_0 \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

Используя выражения для V_1 и V_2 , получаем

$$|\Delta t| = R_0 C_0 \ln \frac{k_1 \gamma_1 I_1}{k_2 \gamma_2 I_2} = 0,434 R_0 C_0 \lg \frac{k_1 \gamma_1 I_1}{k_2 \gamma_2 I_2}. \quad (4.31)$$

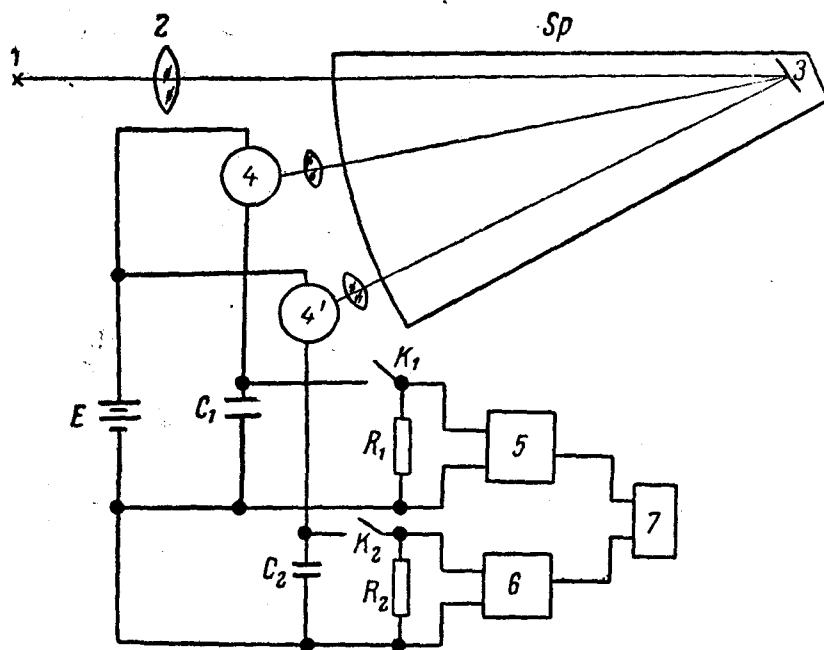


Рис. 48. Принципиальная схема измерения относительных интенсивностей двух спектральных линий по методу разряда накопительных конденсаторов

Это выражение показывает, что абсолютное значение разности времен Δt разрядки конденсаторов пропорционально логарифму отношения интенсивностей двух спектральных линий.

Если I_1 относится к аналитической линии примеси, I_2 — к линии сравнения, то, учитывая (4.6), получаем окончательное выражение для построения аналитической кривой:

$$\Delta t = 0,434 R_0 C_0 \left(\lg a' + \lg \frac{\gamma_1(\lambda)}{\gamma_2(\lambda)} + b \lg C \right). \quad (4.32)$$

В таком виде представляется зависимость измеряемой величины Δt от $\lg C$. В уравнение прямой (4.32) входят новые величины, зависящие от свойств фотоэлектрической установки. От стабильности этих величин зависит стабильность положения аналитической кривой в координатной системе Δt , $\lg C$. В связи с этим требуется стабильность сопротивлений R_1 и R_2 , емкостей конденсаторов C_1 и C_2 . Изменение этих величин вызывает изменение наклона аналитических кривых.

Существенную роль играет постоянство спектральных характеристик γ_1 и γ_2 фотоэлектрических приемников, что особенно трудно обеспечить для фотоумножителей. Изменение свойств приемников приводит к смещению аналитических кривых вдоль оси Δt .

Здесь разобрана принципиальная схема работы фотоэлектрической установки по методу разряда накопительных конденсаторов. При практическом осуществлении такой схемы на самописце записывается отрезок прямой линии Δt , пропорциональный Δf . Самописец начинает чертить отрезок прямой линии только тогда, когда конденсатор более слабой линии разрядится до конечного потенциала V_k . Длина отрезка прямой в соответствии с (4.32) может быть проградуирована непосредственно в концентрациях; тогда перо самописца будет сразу показывать концентрацию.

Фотоэлектрические установки для спектрального анализа обычно носят название установок *прямого отсчета*, так как с них можно сразу снять относительную интенсивность (или логарифм относительной интенсивности) линий аналитической пары или непосредственно концентрацию примеси.

После изложения общих положений фотоэлектрических методов количественного спектрального анализа перейдем к рассмотрению некоторых фотоэлектрических установок. Ниже дается краткое описание двух установок, нашедших применение в СССР, — фотоэлектрического стилометра ФЭС-1 и многоканальной установки ДФС-10.

Фотоэлектрический стилометр ФЭС-1 является фотоэлектрическим вариантом визуального стилометра и предназначен для последовательного фотоэлектрического спектрального анализа. Вся установка состоит из трех частей (рис. 49 и 50): монохроматора (2) со штативом закрытого типа (1) для электродов, генератора возбуждения спектров (7) с электронным управлением поджига разряда (ГЭУ-1) и измерительно-регистрирующей схемы, собранной в пульте (6). Монохроматор (рис. 50) построен на основе оптической схемы трехпризменного стеклянного спектрографа ИСП-51 (9, 10), только вместо камеры поставлен выходной коллиматор (11) с $f=300$ мм с одной выходной щелью. За этой щелью расположен сурьмяно-цезиевый фотоэлемент (2) с накопительным конденсатором. Контрольный микроскоп (3—4) позволяет выводить нужную аналитическую линию на щель и следить за ее положением относительно выходной щели; для этого призма (3) переводится в положение (3'). В качестве внутреннего стандарта применяется неразложенный свет, отражаемый от первой поверхности первой диспергирующей призмы; этот свет фокусируется линзой (5) на фотокатод второго сурьмяно-цезиевого фотоэлемента (6). Источник света (7) освещает щель монохроматора через трехлинзовую осветительную систему; источник помещен в металлический закрытый корпус с целью устранения радиопомех от горения искрового разряда или дуги переменного тока, которые могут нарушать нормальную работу измерительно-регистрирующей схемы. В качестве приемников используются фотоэлементы Ф-1 с увиолевым окном

и охранным кольцом. Интегральная чувствительность их 70 мкА/лм при напряжении 100 в ; темновой ток 10^{-14} а . Спектральная чувствительность фотоэлемента представлена на рис. 46.

Прибор измеряет отношение интенсивности аналитической линии к интенсивности неразложенного света. Это производится следующим образом. При пуске прибора зажигается разряд между электродами, и после окончания процесса обжига открывается затвор. Фототоки от фотоэлементов предварительно усиливаются усилителями $У_1$ и $У_2$ переменного тока, выпрямляются детекторами D_1 и D_2 и заряжают одинаковые накопительные конденсаторы C_1 и C_2 через одинаковые сопротивления R_1 и R_2 . Во время экспонирования и зарядки конденсаторов

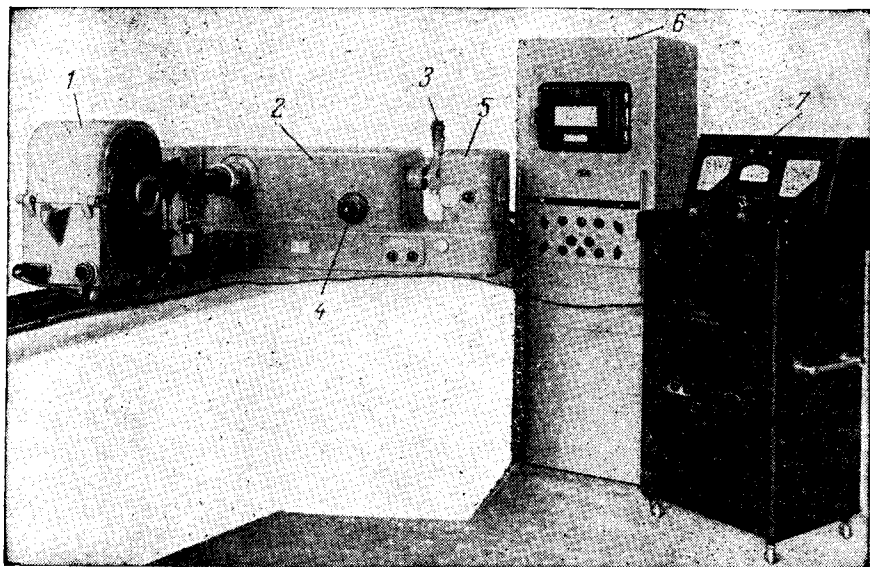


Рис. 49. Фотоэлектрический стилометр ФЭС-1: 1 — штатив для электродов закрытого типа; 2 — спектральный прибор монохроматор; 3 — микроскоп для контроля положения спектральной линии в выходной щели; 4 — барабан установки длин волн; 5 — светонепроницаемый кожух фотоэлемента; 6 — измерительный пульт; 7 — генератор возбуждения спектров ГЭУ-1

измерительный прибор подключен к C_1 . Когда напряжение на этом конденсаторе достигнет определенной, заранее выбранной величины, система автоматически выключает генератор, и измерительный прибор (г) переключается на измерение напряжения на конденсаторе C_2 канала аналитической линии. При такой работе нет необходимости непосредственно вычислять отношение зарядов, так как знаменатель в этом отношении всегда один и тот же. В этом случае показания измерительного прибора (г) могут быть при помощи соответствующих эталонов проградуированы непосредственно в концентрациях.

В связи с различной чувствительностью фотокатодов для разных длин волн, а также в связи с сильной разницей в интенсивности спектров сплавов на разных основах (железо, медь, никель, алюминий и др.) в приборе предусматривается уменьшение светового потока в канале неразложенного света при помощи нейтральных светофильтров, изменение фототоков путем изменения коэффициента усиления и изменения шкалы чувствительности измерительного прибора.

В качестве примера на рис. 51 приводится аналитическая кривая для определения алюминия в никелевом сплаве по линиям 3961,52 и 3944,03 при следующих условиях: ток дугового разряда 3а, фаза поджига 90°, вспомогательный электрод медный, промежуток 1,7—2,0 мм, входная щель спектрального прибора 0,025 мм, выходная щель 0,07 мм, время обжига 10 сек.

Продолжительность определения одного элемента при двукратном проведении анализа достигает 5 минут. Прибор испытывался в производственных условиях при анализе различных сортов сталей и других сложных сплавов и показал точность 1—2%, в редких случаях до 3% от определяемой величины.

Многоканальная фотоэлектрическая установка ДФС-10. Внешний вид установки дан на рис. 52. На рис. 53 приведена ее оптическая схема. Установка собрана на основе вогнутой дифракционной решетки, работающей по схеме Пашена — Рунге. На рис. 53 пунктиром показан круг Роуланда, на котором расположены входная щель (1), дифракционная решетка (3) и 36 выходных щелей, размещенных по дуге круга (4,4'). Дифракционная решетка имеет 1200 штрихов/мм и радиус кривизны 2 м. Обратная линейная дисперсия $\sim 4,2 \text{ \AA/мм}$. Рабочая область решетки: от 1900 до 7000 \AA в спектре первого порядка и от 1900 до 3500 \AA в участке ультрафиолетового спектра второго порядка.

Свет от источника света (5) освещает входную щель спектрометра через двухлинзовый конденсор (6), обеспечивающий полное заполнение решетки светом независимо от некоторых перемещений облака разряда по электродам*. После входной щели свет плоским зеркалом (2) направляется на решетку. Такое изменение хода лучей сделано ради конструктивного удобства размещения 36 фотоэлементов. Выходные щели постоянной ширины 0,1, 0,15 или 0,2 мм могут перемещаться вдоль спектра, каждая в некотором небольшом интервале. Минимальное расстояние между двумя выходными

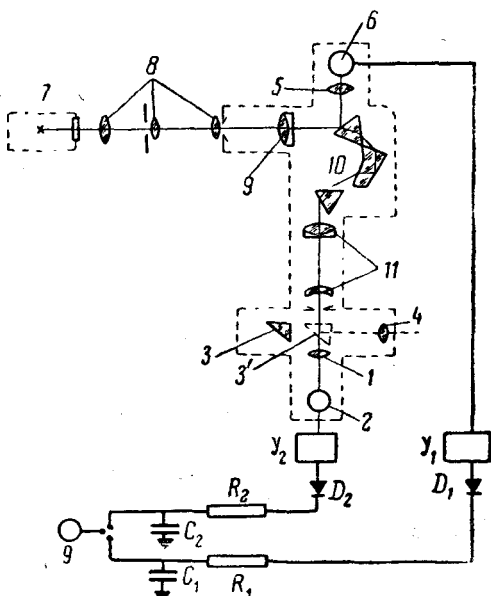


Рис. 50. Принципиальная схема работы фотоэлектрического стилометра ФЭС-1

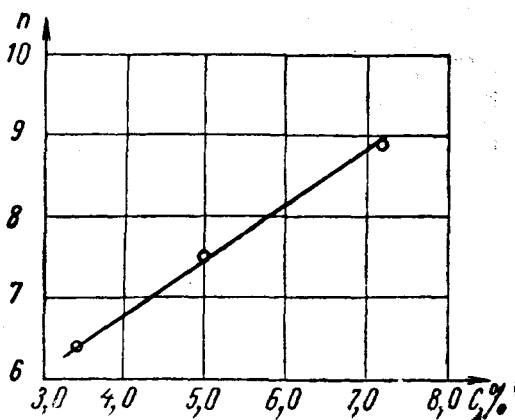


Рис. 51. Аналитическая кривая для определения алюминия в никелевом сплаве с прибором ФЭС-1

* Одна из линз этого конденсора представляет собой совокупность ряда маленьких одинаковых линз с параллельными оптическими осями (растр).

щелями — 4 мм; таким образом, через выходные щели можно пропускать спектральные линии, расположенные не ближе 17 Å одна к другой. Точность установки выходной щели по спектральной линии очень высокая; приспособления, предусмотренные в установке ДФС-10, позволяют это осуществлять с точностью $\pm 0,003$ мм.

Свет, прошедший через выходные щели, зеркалами (7) направляется на фотокатоды фотоэлементов (8) типа Ф-1. Для удобства оперирования выходные щели, проектирующие зеркала и фотоэлементы, собраны в 4 блока, которые перекрывают всю область спектра. Фото-

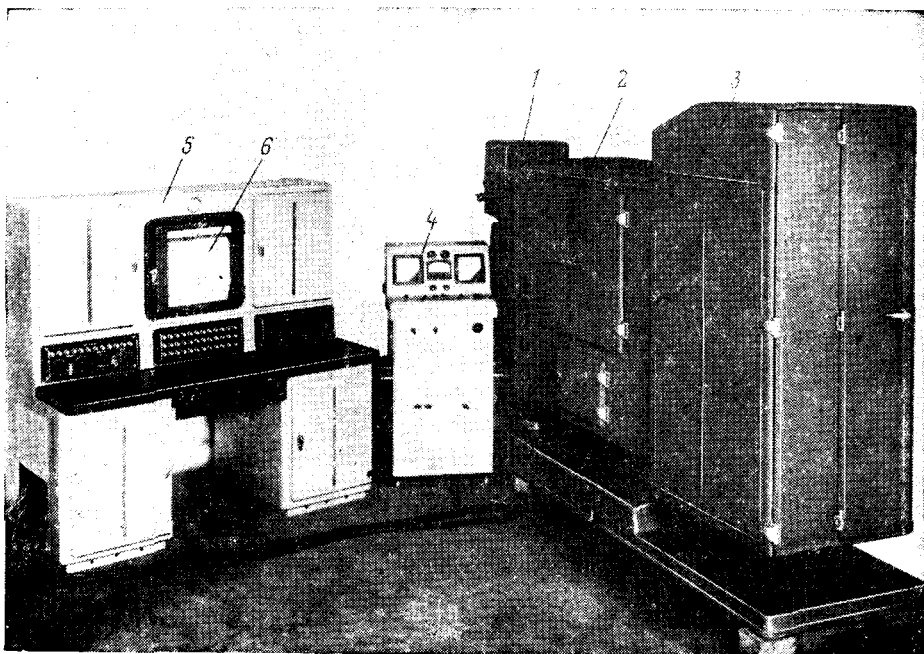


Рис. 52. Многоканальная фотоэлектрическая установка ДФС-10: 1 — штатив для электродов; 2 — корпус спектрального прибора; 3 — корпус блоков приемников; 4 — генератор с электронным управлением поджига разряда (ГЭУ-1); 5 — стол с автоматикой, управлением программами и отчетно-измерительным устройством; 6 — самописец

элементы, регистрирующие крайнюю ультрафиолетовую область, не имеют проектирующих зеркал, чтобы избежать лишние потери света.

Из 36 фотоэлементов одновременно могут работать двенадцать, таким образом можно принимать 11 аналитических линий при одной линии сравнения, т. е. определять до 11 элементов. Эти 12 спектральных линий составляют одну «программу» установки. Таких программ может быть также 12, т. е. в установке может быть предусмотрено проведение анализов 12 типов сплавов. В качестве аналитических пар должны использоваться спектральные линии из числа тех 36, на которые заранее установлены выходные щели прибора.

Установка измеряет логарифмы относительной интенсивности двух спектральных линий примеси и сравнения. Принцип действия показан на рис. 54 на примере регистрации измерений для двух фотоэлементов Φ_1 и Φ_2 . При включении генератора зажигается разряд между электродами, происходит обжиг, в течение которого реле A_1 и A_2 замы-

кают аноды фотоэлементов на землю; конденсаторы C_1 и C_2 также через сопротивления R замкнуты на землю контактами реле B_1 и B_2 . Когда начинается экспонирование, реле B_1 и B_2 отключают конденсаторы от земли, а реле A_1 и A_2 подключают их к анодам фотоэлемента. Начинается зарядка конденсаторов C_1 и C_2 фототоками фотоэлементов. По окончании заранее заданной длительности экспонирования выключаются генератор и реле A_1 и A_2 . На конденсаторах накоплены заряды, пропорциональные потокам излучения или интенсивностям спектральных линий.

Заряды измеряются последовательно через одно измерительное устройство. Первым измеряется заряд на конденсаторе C_1 линии сравнения (фотоэлемент Φ_1). Для этого C_1 при помощи реле B_1 разряжается через сопротивление R ; напряжение на конденсаторе C_1 падает по экспоненциальному закону. Полученный экспоненциальный импульс усиливается усилителем (1) и поступает в устройство (2), ограничивающее его сверху и снизу. Получается прямоугольный усиленный импульс, который заряжает конденсатор C_{cp} через один из контактов реле B ; дли-

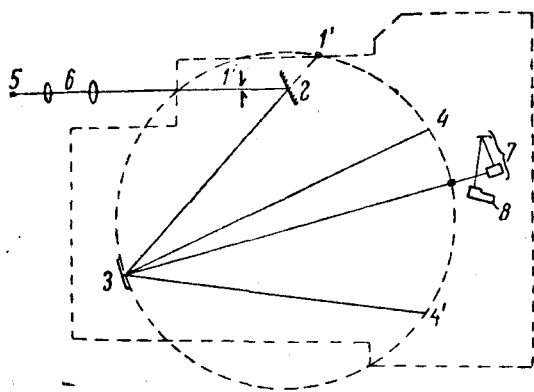


Рис. 53. Оптическая схема спектрального прибора ДФС-10: 1 — входная щель; 1' — ее мнимое изображение в зеркале 2; 3 — дифракционная решетка; 4, 4' — поверхность спектра; 5 — источник света; 6 — растровый осветитель; 7 — проектирующие зеркала; 8 — фотоэлемент

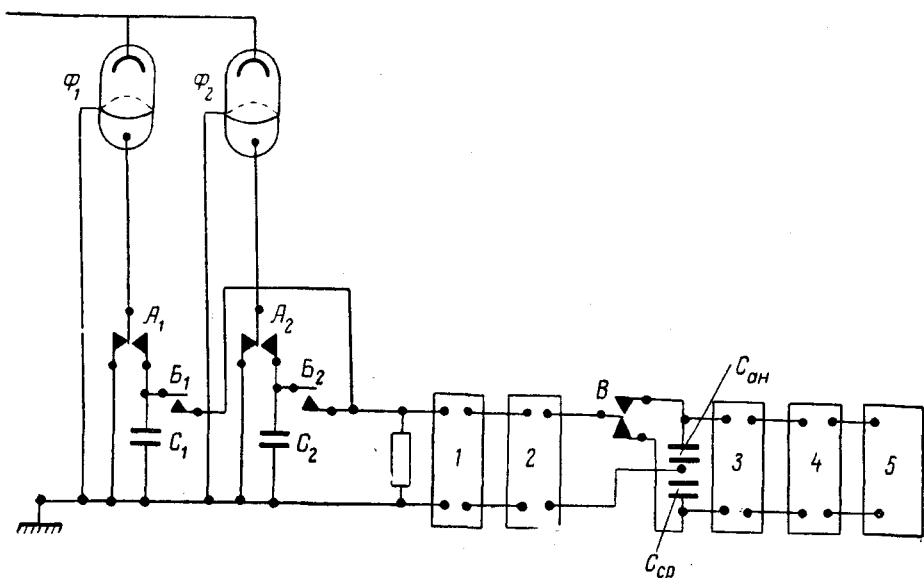


Рис. 54. Схема измерительного устройства: Φ_1 , Φ_2 — фотоэлементы Ф-1; A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , B — реле; C_1 и C_2 — предварительные накопительные конденсаторы; 1 — усилитель; 2 — ограничительное устройство; 3 — ламповый вольтметр; 4 — блоки программ; 5 — регистрирующее устройство; $C_{ан}$ и C_{cp} — окончательные накопительные конденсаторы

тельность этого импульса, а следовательно и заряд на конденсаторе $C_{ср}$, пропорциональны времени разряда конденсатора C_1 , т. е. логарифму заряда на конденсаторе C_1 или логарифму интенсивности линии сравнения. Заряд на конденсаторе $C_{ср}$ держится до момента проведения измерений.

После этого реле B_1 выключает C_1 , реле B_2 включает C_2 на разрядку через сопротивление R , реле B подключает конденсатор $C_{ан}$. Экспоненциальный импульс от C_2 усиливается и ограничивается таким же образом, как и импульс от линии сравнения. Длительность этого импульса пропорциональна логарифму интенсивности линии примеси. Этот импульс заряжает конденсатор $C_{ан}$, на котором заряд оказывается также пропорциональным логарифму интенсивности линии примеси. Емкости конденсаторов $C_{ср}$ и $C_{ан}$ равны, также равны емкости конденсаторов C_1 и C_2 . Для измерения логарифма отношения интенсивностей необходимо измерить разность зарядов конденсаторов или разность потенциалов на них. С этой целью конденсаторы $C_{ср}$ и $C_{ан}$ включены навстречу друг другу, при этом ламповый вольтметр (3) определяет разность потенциалов, которая регистрируется на самописце или отсчетном приборе регистрирующего устройства (5) через блоки программного устройства (4).

Все операции от начала процесса обжига до получения регистраграммы на самописце осуществляются автоматически. При использовании логарифмической бумаги на самописце можно читать сразу концентрации, если вначале на нем установлена «нулевая линия», дающая начало отсчета.

Здесь описан процесс измерения для двух фотоэлементов. Измерение для нескольких фотоэлементов программы осуществляется автоматически и последовательно друг за другом. Сначала заряд конденсатора фотоэлемента линии сравнения переносится на $C_{ср}$, затем автоматическое устройство последовательно делает это же по очереди со всеми конденсаторами фотоэлементов аналитических линий, переводя их в усиленном и логарифмированном виде на соответствующие конденсаторы $C_{ан}$. После этого каждый из $C_{ан}$ подключается навстречу конденсатору $C_{ср}$ и ламповый вольтметр измеряет для каждого $C_{ан}$ разность потенциалов между ним и $C_{ан}$; одновременно самописец записывает последовательно все измерения. На записи получается ряд максимумов на разных уровнях, против которых читается концентрация, если каждый канал проградуирован предварительно по эталонам. Величина максимума на записи самописца пропорциональна логарифму относительной интенсивности аналитической пары линий. В связи с тем, что работа всей установки проходит в области линейности, аналитические кривые в соответствии с (4.6) могут представляться в виде прямых.

Весь процесс измерения одного элемента (после окончания экспонирования) длится 7 сек.

Если установка подготовлена к работе по нескольким программам, то переход от одной программы к другой осуществляется нажатием соответствующей комбинации кнопок на столе (5) рис. 52.

§ 18. ОСОБЫЕ СЛУЧАИ ПОСТРОЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ КРИВЫХ

При рассмотрении зависимости (4.6) относительной интенсивности линий аналитической пары предполагалось, что интенсивности этих линий не искажены дополнительными наложениями фона или других линий, что интенсивность линии элемента сравнения (внутреннего

стандарта) постоянно во всем интервале определяемых концентраций, и вещество поступает в зону разряда регулярно. В действительности эти условия не всегда бывают выполнены.

В спектре часто присутствует непрерывный фон, происходящий от свечения раскаленных частиц в плазме или от свечения раскаленных концов электродов, если они не задиафрагмированы; часто этот фон создается свечением молекулярных полос окислов металлов или непрерывным спектром излучения плазмы (свободно-свободные и свободно-дискретные переходы электронов). При фотографических методах анализа необходимо считаться со сплошным фоном, находящимся под спектральной линией. В случае фотоэлектрических методов выходная щель спектрографа всегда берется шире входной щели; поэтому фотоэлектрический приемник принимает излучение спектральной линии и сплошного фона в некоторой области около этой линии.

Интенсивность линии элемента основы сплава по существу не постоянна, поскольку концентрация примесей или легирующих элементов в сложных сплавах изменяется в больших пределах, и концентрация основы подвержена существенным изменениям. Это явление носит название *разбавление основы*; в этом случае выражение (4.6) не имеет места.

Наконец, в сложных сплавах, особенно на медной основе, наблюдается сильное взаимное влияние составляющих сплава на процесс испарения вещества и на интенсивность линий аналитической пары. Происходит переход от регулярного режима поступления вещества к нерегулярному; в этом проявляется влияние третьих составляющих.

Во всех этих случаях вид аналитических кривых существенно меняется.

Наложение фона или посторонней спектральной линии. В случае фотографических методов анализа измеряется почернение линии примеси вместе с фоном под этой линией $S_{л+ф}$; при различных концентрациях примеси соотношение между интенсивностью линии примеси и фона будет меняться.

Для линии основы (или внутреннего стандарта) соотношение между линией и фоном не меняется, так как предполагается, что интенсивность линии основы не зависит от концентрации примеси. Тогда можно не принимать во внимание фон при измерениях линии основы и считать почернение S_0 для линии основы постоянной величиной. Для аналитической кривой (4.21) наклон касательной определяется выражением

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d\Delta S}{d \lg C}.$$

Так как $\Delta S = S_{л+ф} - S_0$, то можно последовательно написать:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d(S_{л+ф} - S_0)}{d \lg C} = \frac{dS_{л+ф}}{d \lg C} = \frac{dS_{л+ф}}{d \lg I_{л+ф}} \cdot \frac{d \lg I_{л+ф}}{d \lg I_{л}} \cdot \frac{d \lg I_{л}}{d \lg C}.$$

Здесь первый множитель определяет коэффициент контрастности γ фотографической пластинки для той длины волны, где находится линия примеси. Имея в виду, что $I_{л+ф} = I_{л} + I_{ф}$, где $I_{ф} = \text{const}$, второй множитель после дифференцирования принимает вид:

$$\frac{I_{л}}{I_{л} + I_{ф}} = k.$$

Легко видеть, что $k < 1$. Наконец, третий множитель представляет собой наклон b аналитической кривой при отсутствии фона (4.6).

Таким образом,

$$\operatorname{tg} \alpha = \gamma \cdot b \cdot k.$$

В отличие от (4.21) наклон аналитической прямой уменьшается за счет появления множителя $k < 1$. При уменьшении концентрации уменьшается I_{λ} и коэффициент k , а также $\operatorname{tg} \alpha$. Таким образом, при наличии фона в спектре или наложении постоянной спектральной линии аналитическая кривая в нижней своей части идет более полого (подобно тому, как это бывает, когда линия примеси попадает в область недодержки). Это в свою очередь снижает концентрационную чувствительность и точность определения. Для устранения указанных нежелательных эффектов необходимо проводить учет фона или наложения линии в спектре и строить аналитические кривые вида:

$$\lg \frac{I_{\lambda}}{I_0} = \lg R = b \lg C + \lg a.$$

При использовании фотографических методов этот учет легко произвести (см. § 16). Для фотоэлектрических методов этот учет представляется сложной технической задачей и большей частью не проводится. Единственной мерой является применение довольно узких входной и выходной щелей, отчего снижается доля интенсивности сплошного спектра в общем электрическом сигнале, идущем от фотоэлемента; применение спектральных приборов с большой линейной дисперсией также снижает роль фона в спектре. Однако полностью освободиться от влияния фона на ход аналитических кривых при фотоэлектрических методах невозможно.

Влияние разбавления основы. Соотношение (4.5 а) выведено в предположении, что концентрация основы постоянна во всем интервале анализируемых концентраций примеси. Рассмотрим зависимость (4.5а) без этого допущения. Для упрощения будем считать, что в состав аналитической пары выбраны линии, для которых $b_1 = b_2 = b$. В этом случае относительная интенсивность R аналитической пары будет зависеть от относительной концентрации $\frac{C}{C_0}$ примеси C и основы C_0 . С точки зрения соотношения (1.7) необходимо сопоставить относительную интенсивность R с относительной концентрацией атомов $\frac{N}{N_0}$ примеси и основы в плазме разряда. Однако при построении аналитических кривых вида (4.6) постоянный коэффициент для перехода от весовой концентрации к атомной войдет в виде дополнительного слагаемого, которое не изменит вида кривой.

Рассмотрим сначала фотографические методы и будем исходить из аналитического вида (4.21); одновременно будем рассматривать аналитическое выражение

$$\Delta S = \gamma b \lg C' + \gamma \lg a, \quad (4.33)$$

где

$$C' = \frac{C}{C_0}$$

В выражении (4.21) наклон касательной определяется выражением

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d \Delta S}{d \lg C}$$

или

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d \Delta S}{d \lg C'} \cdot \frac{d \lg C'}{d \lg C}.$$

Первый множитель представляет собой наклон касательной к кривой (4.33), т. е.

$$\operatorname{tg} \alpha' = \frac{d\Delta S}{d \lg C'}.$$

Преобразование второго множителя проводится с учетом, что

$$C' = \frac{C}{C_0} = \frac{C}{100 - C - \sum C_i},$$

где $\sum C_i$ — сумма концентраций всех примесей, кроме анализируемой C ;

$$\frac{d \lg C'}{d \lg C} = \frac{C}{C'} \frac{dC'}{dC} = 1 + C'.$$

Таким образом, наклон касательной аналитической кривой без учета разбавления основы tga определяется через наклон с учетом разбавления tga' выражением

$$\operatorname{tg} \alpha = (1 + C') \operatorname{tg} \alpha'.$$

По мере увеличения относительной концентрации C' наклон увеличивается, т. е. аналитическая кривая в своей верхней части идет круче (рис. 55). Если $C_0 \gg C$, то $C' \ll 1$ и этой величиной можно пренебречь; это значит, что при анализе малых концентраций можно не учитывать разбавления основы. Допуская при проведении аналитических кривых погрешность в наклоне в 1° , можно не учитывать разбавление основы для концентраций примеси $< 3\%$ (при C_0 , близком к 100%). Если $C_0 \approx 50\%$, то можно не учитывать разбавление для примесей с концентрацией не больше $1,5\%$. Во всех других случаях для получения аналитических кривых в виде прямых, которые легко построить, пользуясь небольшим числом эталонов, следует построение проводить с учетом разбавления основы, т. е. в координатах $\Delta S, \lg C'$.

Выше был рассмотрен случай, когда $b_1 = b_2 = b$. Если этого нет, то общая тенденция к загибу вверх верхней части кривой останется, однако характер загиба может быть иной в зависимости от конкретных значений величин b_1 и b_2 .

Влияние третьих составляющих. Это влияние проявляется в двух отношениях. Прежде всего при наличии третьих составляющих изменяется режим поступления вещества в зону разряда, может измениться температура разряда (например, от появления легко ионизируемых примесей), а отсюда и степень ионизации и число возбужденных атомов. Эти причины вызовут изменение коэффициента a в (4.6), и аналитическая кривая в логарифмическом масштабе сместится параллельно самой себе (наиболее часто наблюдаемый случай). Если наличие третьих составляющих приводит к переходу от регулярного режима выхо-

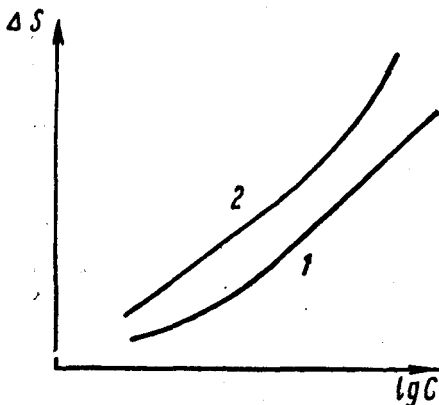


Рис. 55. Вид аналитических кривых: 1 — при наложении фона; 2 — при наличии разбавления основы

да вещества к нерегулярному, то может произойти изменение величины b . Сильное изменение концентрации N_0 атомов примеси в зоне разряда может привести к переходу от одной части кривой роста к другой; это вызовет изменение наклона кривой. Одновременно будет сильно изменяться и интенсивность линии примеси, что может служить

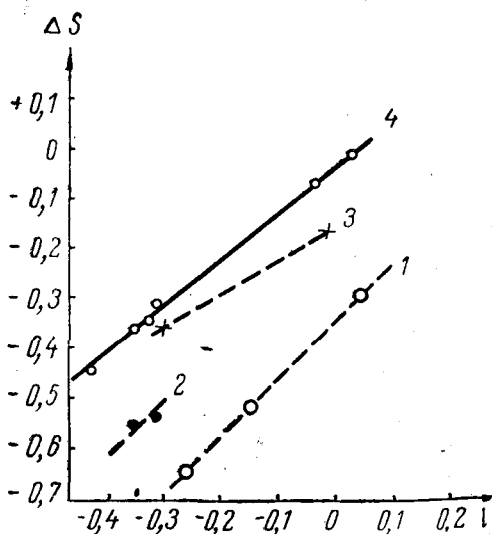


Рис. 56. Влияние третьих составляющих при анализе марганца в сталях; искровое возбуждение, генератор ИГ-3: 1 — углеродистые стали; 2 — вольфрамовые; 3 — хромистые; 4 — импульсное возбуждение, $C = 16\,000\ \mu\text{ф}$, $L < 0,09\ \text{мгн}$

указанием на возможность изменения наклона аналитической кривой. Полностью устранить влияние третьих составляющих не удастся, можно только в той или иной степени снизить это влияние, подбирая условия разряда в источнике света. В дуговом разряде это влияние проявляется сильнее всего, при искровом возбуждении — несколько слабее; оно снижается при увеличении энергии искрового разряда (повышением емкости и уменьшением индуктивности). Значительное снижение влияния третьих составляющих происходит в мощном импульсном разряде; при таком разряде в разрядный промежуток за короткое время поступает значительное количество вещества пробы. В этом выбросе вещества концентрации примесей не искажены за счет процессов

на электродах, которые не успевают в полной мере развиваться (окисление, диффузия и др.).

На рис. 56 приведен пример устранения влияния хрома и вольфрама при анализе марганца в сталях.

Смещение кривых параллельно самим себе наблюдается также и при изменении режима горения источника возбуждения, отчего могут измениться процессы на электродах и величина a в (4.6). Если это изменение останется незамеченным, то результат анализа может содержать значительную ошибку. Необходимо поэтому достаточно часто контролировать положение аналитической кривой.

§ 19. СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И АКТИНИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Спектральный анализ редкоземельных и актинидных элементов является одной из самых трудных задач. Прежде всего, спектры почти всех этих элементов очень сложны и недостаточно хорошо изучены; потенциалы ионизации первых ионов почти для всех элементов неизвестны. Из группы лантанидов для Tb и для многих элементов группы актинидов основные конфигурации электронов известны лишь ориентировочно. Из группы актинидов наиболее полно изучены спектры Th и U, каждый из этих спектров включает более 10 000 линий.

Спектры нейтральных атомов и их первых ионов группы лантанидов отличаются друг от друга мало и появляются в дуговом разряде

одновременно. Это приводит к обилию линий в спектре. Системы термов нейтральных атомов и первых ионов отличаются друг от друга мультиплетностью, но характер спектра меняется слабо. Более просты спектры YbI, YbII, LuII, имеющие нормальные термы с низкой мультиплетностью, и спектры EuI, EuII, AmI, AmII, у которых нормальным является наиболее простой терм S . В спектрах этих элементов имеются яркие линии, что определяет сравнительно высокую абсолютную чувствительность их определения по сравнению с малой абсолютной чувствительностью определения остальных элементов.

Большая сложность спектра приводит к наложению линий одного элемента на линии другого, что затрудняет выбор аналитических линий при определении присутствия одного элемента в другом (контроль чистоты). В этом случае часто приходится отказываться от использования наиболее чувствительных линий. Использование спектральных приборов с большой линейной дисперсией несколько уменьшает опасность наложения линий. Поэтому для анализа редкоземельных и актинидных элементов необходимо использовать такие спектрографы, как ДФС-13, у которого обратная линейная дисперсия достигает 2 \AA/мм , спектрограф КСА-1, имеющий большую линейную дисперсию в коротковолновой области стеклянной оптики, и спектрограф ИСП-51 с автоколлимационной камерой $f=1300$.

В спектрах редкоземельных и актинидных элементов часто появляется сплошной фон, обусловленный, вероятно, свечением окисных соединений, легко образующихся в дуговом разряде. Если при эталонировании приходится иметь дело с загрязненными в той или иной степени материалами, то для определения остаточных загрязнений другими редкоземельными элементами используют метод добавок.

Отличительной особенностью анализа является поступление проб в виде различных химических соединений, чаще окислов. Поэтому при проведении анализов используются преимущественно растворы или порошки. Как правило, приходится иметь дело с пробами малого веса (миллиграммами и долями миллиграмма). Это заставляет использовать для возбуждения спектров такие приемы, которые обеспечивают надежное получение спектров при работе с небольшими количествами вещества. Наиболее целесообразно нанесение из раствора осадка на поверхность угольного электрода, предварительно обработанного полистиролом (3%-ным раствором в бензоле), или сжигание в канале угольного электрода порошка пробы, смешанного с графитовым порошком. Возможно нанесение тонкого слоя осадка из раствора на торец медного электрода.

Можно назвать четыре типа аналитических задач, связанных с редкоземельными и актинидными элементами.

Определение примесей других элементов в пробах редкоземельных и актинидных материалов и контроль чистоты этих материалов. В этом случае рациональнее всего пробу перевести в окислы, которые, как правило, являются тугоплавкими и труднолетучими. Это их свойство и используется при решении указанной аналитической задачи. Основным затруднением является сложность спектра основы; на фоне такого спектра теряются слабые линии примеси. Эта трудность устраняется применением метода физического обогащения и диффузионного переноса. Наиболее надежно обеспечивается перенос легколетучих примесей на вспомогательный графитовый электрод в вакууме. Проба, предварительно переведенная в окислы, закладывается в цилиндрическое углубление на одном конце графитового стержня прямоугольного или круглого сечения (рис. 57). Этот конец стерженька зажимается между

графитовыми губками и через него пропускается ток от понижающего трансформатора. При этом стерженек и находящаяся в нем проба накаляются, температура раскаленной стенки контролируется оптическим пирометром. При разогреве до определенной температуры (ниже температуры возгонки пробы) примеси вылетают из пробы и улавливаются на графитовом вспомогательном электроде, расположенном над углублением. Для более полного выделения примесей в пробу предварительно вводится в количестве 2% легколетучая составляющая (окись галлия, хлористое серебро, хлористый аммоний). Осадок на вспомогательном электроде анализируется обычными средствами. Нагревание при помощи трансформатора позволяет точно дозировать перенос и надежно управлять механизмом переноса.

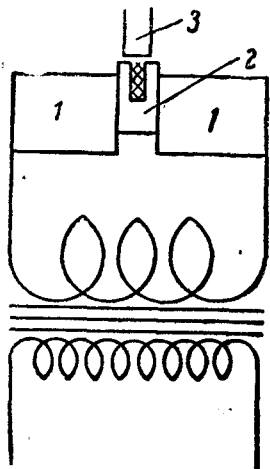


Рис. 57. Схема установки для метода испарения: 1 — графитовые губки; 2 — графитовый стержень с пробой; 3 — вспомогательный графитовый электрод; 4 — понижающий трансформатор

Определение малых концентраций редкоземельных элементов в индивидуальных редких землях и актинидных элементах. В этом случае методические трудности происходят от сложности спектров основы и невысокой чувствительности определения отдельных элементов. Необходимо прибегать к различным способам физико-химического обогащения пробы, которые помогают лишь в некоторой степени. Из числа полезных приемов можно назвать хроматографическую адсорбцию, позволяющую получить некоторое разделение отдельных редкоземельных элементов и повысить чувствительность спектрального определения. Отдельные ионы редкоземельных элементов обладают несколько различной подвижностью в растворах. Однако во всех этих случаях нельзя ручаться за сколько-нибудь полное разделение составляющих смеси; поэтому желательно обеспечить контроль выделения, очень хорошо осуществляемый при помощи одного из радиоактивных изотопов элементов из группы редких земель. Удобным является изотоп

лантана. Последующий спектральный анализ делается с использованием техники анализа растворов.

Анализ смесей редкоземельных элементов. При больших концентрациях отдельных элементов в их смесях анализ проводится без предварительного обогащения с использованием приборов большой дисперсии. Для проведения таких анализов наиболее подходящими являются приборы ДФС-9 и ДФС-13. При достаточном количестве вещества возбуждение пробы можно производить из кратера угольной дуги постоянного или переменного тока; проба используется в виде окислов, смешанная с угольным порошком. Сила тока в дуге 5—10 а. Режим горения дуги, толщина стенок (~ 1 мм) кратера, количество угольного порошка в пробе подбираются так, чтобы стенки кратера и порошок пробы сгорали равномерно. В указанных условиях возможно определение отдельных редкоземельных элементов, входящих в состав смесей в концентрациях от 0,3 до 30%. В качестве внутреннего стандарта служит или одна из составляющих смеси, присутствующая в большом количестве, или специально вводимый окисел одного из редкоземельных элементов из числа не подлежащих определению.

В случае использования одного из элементов смеси расчет концентрации проводится следующим образом. Пусть в состав пробы входят

элементы в концентрациях C_0 (для элемента сравнения) и C_i для остальных элементов. Примем, что $C_0 + \sum C_i = 100\%$. При проведении анализа определяются концентрации по отношению к элементу сравнения, т. е. $C'_i = \frac{C_i}{C_0}$. Имея эти величины, можно написать, что $C_0 + \sum C'_i \cdot C_0 = 100$, откуда

$$C_0 = \frac{100}{1 + \sum C'_i} \text{ и } C_i = C'_i \cdot C_0.$$

Определение примесей редкоземельных элементов в металлах и рудах, контроль чистоты металлов и других соединений по редкоземельным элементам. Если содержание примесей редкоземельных элементов находится в пределах не ниже сотых долей процента, то применяется обычная для анализа металлов техника работы с металлическими электродами с дуговым или искровым возбуждением. Если же чувствительности таких металлов не хватает или сильно мешает наложение линий других элементов, то следует применять предварительное обогащение пробы либо химическими приемами осаждения из раствора, либо разделением на ионообменных смолах. В последнем случае смола с адсорбированным веществом сжигается, в оставшийся порошок вводится внутренний стандарт и обычным путем в дуге или искре проводится анализ порошка (или порошок переводится в раствор).

При предварительном обогащении необходимо контролировать степень полноты обогащения, имея в виду, что при осаждении основных элементов будет уноситься и некоторая доля определяемых примесей; при ионообменной адсорбции примесь не полностью адсорбируется. Контроль полноты обогащения легко осуществляется с применением радиоактивных изотопов редкоземельных элементов, например лантана.

Использование метода добавок позволяет проводить анализ без контроля полноты обогащения. Для этого на основе исходной пробы приготавливаются пробы с известными добавками определяемого элемента. Полученные пробы проходят одинаковый процесс обогащения, при котором вводится также и внутренний стандарт, если это необходимо. Можно считать, что потери определяемого элемента вместе с добавками происходят одинаково во всех пробах. При построении аналитических кривых по оси абсцисс откладываются величины добавленных концентраций без учета потерь: легко видеть из (4.28), что указанные потери приведут к появлению коэффициента при концентрации $C + X$, что скажется на уменьшении наклона прямой.

§ 20. ТОЧНОСТЬ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Измерение всякой физической величины производится с некоторой погрешностью. В случае измерения концентрации какого-либо элемента в пробе при количественном спектральном анализе источников погрешностей много. Уже в самом начале при подготовке пробы к проведению анализа не совсем правильная заточка электродов, установка их с несколько иным промежутком приводят к изменению условий разряда и к изменению относительных интенсивностей линий аналитической пары. Неоднородности фотографической пластинки, неоднородность ее проявления, ошибки при фотометрировании дают ошибки в определении относительных интенсивностей по их почернениям на фотографической пластинке. Все такие погрешности случайным образом накладываются друг на друга и определяют ошибку в конечном результате.

Здесь, как и при любых других измерениях, следует различать два рода ошибок: систематические и случайные.

Систематические ошибки действуют длительное время в одну сторону. Например, по какой-то причине изменилось сопротивление контактов в электрической схеме искрового или дугового генератора, от этого изменились условия возбуждения в плазме разряда; результат определения будет отклоняться в какую-то одну сторону все время, пока действует эта причина. При длительном использовании одной и той же группы эталонов изменяются свойства эталонов (например, вследствие многократного теплового воздействия разряда) и изменяется выход вещества в зону разряда. Это приводит к смещению аналитических кривых и к ошибкам определения в одну сторону, пока не будут сменены эталоны. Случайные ошибки действуют в разных направлениях и приводят к тому, что при многократном повторении анализа одной и той же пробы результаты определения будут колебаться в обе стороны относительно некоторого среднего значения для данной серии измерений. Длительно действующая систематическая ошибка будет смещать это среднее значение в какую-то одну сторону. Случайные ошибки вызываются неоднородностью пробы, неоднородностью фотографической пластинки, плохой воспроизводимостью межэлектродного промежутка при установке электродов, неоднородностью проявления и другими случайными причинами.

В связи с таким характером действия систематических и случайных ошибок необходимо различать два критерия оценки погрешности (или точности) количественного спектрального анализа: правильность и воспроизводимость анализа.

Под правильностью анализа понимается соответствие результата анализа действительному значению концентрации, что определяется отсутствием систематических ошибок. Это обеспечивается правильным выбором эталонов, соответствующих анализируемым пробам. С этой точки зрения метод трех эталонов по своей сущности обеспечивает правильность анализа, так как эталоны и пробы фотографируются на одной и той же пластинке.

Использование метода постоянных аналитических кривых с надлежащим образом подобранным контрольным эталоном и фотографированием его спектра на одной пластинке со спектрами проб способствует получению правильного результата.

Под воспроизводимостью анализа понимается повторяемость результатов анализа одного и того же образца при многократном применении одного и того же метода проведения анализа. Случайные отклонения одного результата от другого характеризуют метод анализа по разбросу результатов, что иногда называют точностью анализа, хотя, по существу, точность анализа определяется как его правильностью, так и воспроизводимостью результатов.

Воспроизводимость спектрального анализа является статистической величиной и получается в результате статистической обработки большого количества последовательно проведенных определений состава одной и той же пробы (не менее 50 определений). Предполагается, что разброс определений подчиняется закону Гаусса, который можно характеризовать среднеквадратичным отклонением, или вероятным, или среднеарифметическим отклонением. В теории ошибок Гаусса эти три величины связаны между собой вполне определенными соотношениями. Пусть проведено n отдельных измерений концентрации какого-либо элемента; каждое измерение дает величину C_i . Среднее арифметическое \bar{C} из этих измерений определяется условием

$$C = \frac{\sum C_i}{n} . \quad (4.34)$$

Это среднее значение при наличии правильности анализа будет очень мало отличаться от истинного значения и представляет собой наиболее вероятное значение измеряемой величины. Отклонение каждого отдельного измерения от этого среднего назовем ошибкой этого измерения, т. е. $\varepsilon_i = C - C_i$. Если эти ошибки распределены случайно и число измерений n достаточно велико, то число измерений n_i , обладающих ошибкой ε_i , лежащей в интервале $\varepsilon_i - \delta\varepsilon_i$ и $\varepsilon_i + \delta\varepsilon_i$, определяется законом Гаусса:

$$n_i = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot m} \cdot n \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i^2}{2m^2}} \delta\varepsilon_i . \quad (4.35)$$

Здесь m — средняя квадратичная или стандартная ошибка данной серии измерений. Величина m определяется выражением

$$m^2 = \frac{\sum \varepsilon_i^2}{n-1} . \quad (4.36)$$

Вероятная ошибка

$$r = 0,67m \quad (4.37)$$

представляет собой величину такой ошибки, для которой 50% всех измерений имеют ошибки $\leq r$ и 50% имеют ошибки $\geq r$.

Средняя арифметическая ошибка ρ определяется выражением

$$\rho = \frac{\sum |C - C_i|}{n} , \quad (4.38)$$

она связана со средней квадратичной соотношением

$$\rho = 0,80m . \quad (4.39)$$

Погрешности серии определений могут характеризоваться любой из указанных ошибок m , r или ρ , если при этом указано, какая из ошибок имеется в виду. Практически легче всего вычислять среднюю арифметическую ошибку (4.38) и ею характеризовать точность метода анализа. Указанная ошибка характеризует ошибку отдельного определения, единичного анализа. Ошибку можно снизить, если результат давать как среднее из нескольких параллельных измерений q . В этом случае ошибка среднего результата уменьшается в \sqrt{q} раз по сравнению с ошибкой отдельного измерения. Такой прием приводит к некоторому увеличению времени анализа, но гарантирует от появления случайной значительной ошибки, могущей остаться незамеченной при единичном определении. Процесс количественного спектрального анализа состоит из ряда отдельных звеньев, каждое из которых может характеризоваться своей средней квадратичной ошибкой:

- 1) неоднородность пробы дает среднюю квадратичную ошибку m_1 ;
- 2) вариации в условиях возбуждения m_2 ;
- 3) неоднородность фотографической пластинки и ее проявление m_3 ;
- 4) погрешности при фотометрировании m_4 ;
- 5) погрешность определения концентрации m_5 .

Суммарная ошибка определения в соответствии с теорией ошибок определяется по формуле

$$m_n = \sqrt{m_1^2 + m_2^2 + m_3^2 + m_4^2 + m_5^2} .$$

(Первые три погрешности являются наиболее опасными и достигают каждая в отдельности до 2—3% от определяемой величины. Существенное снижение этих погрешностей приводит к повышению точности определения.

Переход к фотоэлектрическим методам устраняет третью из указанных ошибок; фотометрическая ошибка фотоэлектрического прибора обычно невелика и достигает всего лишь 0,5% от определяемой величины. Основной ошибкой является ошибка неоднородности пробы и вариации в условиях возбуждения.

ЛИТЕРАТУРА

- Филиппов А. Н. Спектральный анализ и его применение. ОНТИ НКТП, Л.—М., 1937.
- Фриш С. Э. Техника спектроскопии. Изд-во ЛГУ, 1936.
- Шейбе Г. Химический спектральный анализ. ОНТИ, Л., 1938.
- Мандельштам С. Л. Введение в спектральный анализ. ГИТТЛ, М.—Л., 1946.
- Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. Гостеолиздат, М.—Л., 1948.
- Свентицкий Н. С. Стилоскоп и его применение. ГИТТЛ, М.—Л., 1948.
- Свентицкий Н. С. Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа. Физматгиз, М.—Л., 1961.
- Прокофьев В. К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, чч. I и II, ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
- Боровик-Романова Т. Ф. Спектрально-аналитические определения щелочных и щелочноземельных элементов. Изд-во АН СССР, М., 1956.
- Бочкова О. П. и Шрейдер Е. Я. Спектральный анализ газовых смесей. ГИТТЛ, М., 1955.
- Чечик Н. О., Файнштейн С. М. и Лифшиц Т. М. Электронные умножители, изд. 2. ГИТТЛ, М., 1957.
- Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов, под ред. проф. А. Н. Зайделя. Физматгиз, Л.—М., 1960.
- Нахимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, М., 1960.
- Уорсинг А., Геффнер Дж. Методы обработки экспериментальных данных. ИЛ, М., 1953.
- Сойер Р. Экспериментальная спектроскопия. ИЛ, М., 1953.
- Гаррисон Дж., Лорд Р., Луфбуров Дж. Практическая спектроскопия. ИЛ, М., 1950.
- Топорец А. С. Монохроматоры. ГИТТЛ, М., 1955.
- Спектральный анализ. Аннотированный указатель советских работ по спектральному анализу 1931—1950 гг. Изд-во АН СССР, М., 1955.
- Клер М. М. Полуколичественный спектральный анализ минерального сырья. Изд-во ЛГУ, 1960.
- Смирнов В. Ф., Стриганов А. Р., Хршановский С. А. Организация и оборудование типовых спектральных лабораторий. Изд-во АН СССР, М., 1952.
- Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. Таблицы спектральных линий. Гостехиздат, М.—Л., 1952; 2-е изд. 1962.
- Калинин С. К., Явнель А. А., Неймарк Л. Э. Атлас дугового и искрового спектров железа. Metallurgizdat, М., 1953.
- Калинин С. К., Алексеева А. И., Явнель А. А., Неймарк Л. Э. Атлас спектральных линий для кварцевого спектрографа. Гостехиздат, М., 1952; изд. 2. Гостеолиздат, М., 1959.
- Тауре Л. Ф. Атлас спектральных линий для анализа с помощью стилоскопа. Изд-во АН ЛатвССР, Рига, 1957.
- Русанов А. К., Ильясова Н. В. Атлас пламенных, дуговых и искровых спектров элементов. Гостеолиздат, М., 1958.
- Калинин С. К., Марзуванов В. Л., Неймарк Л. Е. и Исмагулова К. И. Атлас спектральных линий для стеклянного спектрографа. АН КазССР, Алма-Ата, 1960.
- Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. 2. Атомная спектроскопия. Изд-во Львовск. ун-та, 1957.
- Фишман И. С. Методы количественного спектрального анализа. Изд-во Казанск. ун-та, 1961.
- Нагибина И. М. и Прокофьев В. К. Спектральные приборы и техника спектроскопии. Машгиз, 1962.

Раздел II

ИЗОТОПНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Глава 5

ИЗОТОПИЧЕСКАЯ И СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА В АТОМНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРАХ

§ 21. СТРУКТУРА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Электронные оболочки атомов изотопов одного и того же элемента идентичны по числу заполняющих их электронов. Благодаря одинаковым электронным конфигурациям оптические спектры изотопов внешне похожи друг на друга и укладываются в единую сериальную схему мультиплетности. Однако тщательные исследования, выполненные с помощью спектральных приборов большой разрешающей силы, показы-

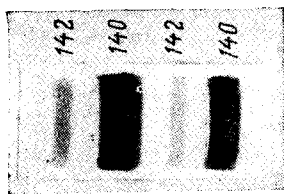


Рис. 58. Изотопическая структура
линии Ce II
4628,2 Å

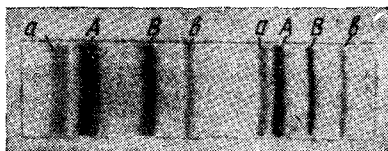


Рис. 59. Сверхтонкая структура
резонансной линии Rb I
7800,2 Å

вают, что в спектрах почти всех элементов некоторые спектральные линии элементов являются сложными, состоящими из ряда близко расположенных друг к другу компонент.

В качестве примера на рис. 58 и 59 приведены сложные структуры спектральных линий церия и рубидия, полученные при помощи приборов с большой разрешающей силой путем возбуждения обычного церия и рубидия в разрядной трубке с полым катодом. Структура линии Ce II 4628,2 Å в каждом порядке интерференции состоит, как мы видим, из двух компонент, принадлежащих основному четно-четным изотопам Ce^{140} и Ce^{142} , содержание которых в естественном церии равно соответственно 88,48 и 11,07%. В данном случае каждому изотопу церия отвечает своя, и только одна, компонента, относящаяся к структуре данной спектральной линии. Несколько иная картина получается в спектре рубидия. Структура линии Rb I 7800,2 Å представлена четырьмя компонентами, хотя естественный рубидий содержит только два изотопа Rb^{85}

и Rb^{87} в количестве соответственно 72,8 и 27,2%. Из этих четырех компонент две средние компоненты A и B принадлежат Rb^{85} , в то время как две крайние a и b относятся к Rb^{87} . Таким образом, в случае рубидия каждому изотопу отвечают две компоненты, которые составляют структуру данной спектральной линии.

В рассмотренных примерах структура линии церия чисто изотопическая, обусловленная изотопическим смещением линий, в то время как на линиях рубидия проявляется помимо изотопического смещения так называемая сверхтонкая структура, которая обусловлена расщеплением линий одного и того же изотопа на несколько компонент. Из этих примеров видно, что в образовании сложной структуры линий играют роль два эффекта: *изотопическое смещение* и *сверхтонкое расщепление* ли-

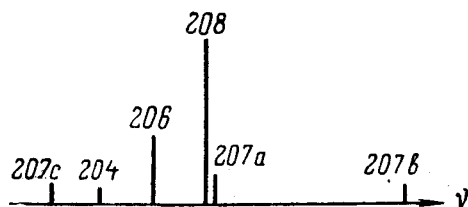


Рис. 60. Изотопическая и сверхтонкая структура линии PbI 4057,8 Å

ний. Эти оба эффекта являются результатом взаимодействия электронной оболочки атома с ядром, и обычно в структуре линий они проявляются вместе. Поэтому сложная структура линий большинства элементов является результатом наложения сверхтонкой структуры на изотопическую структуру.

Из сказанного ясно, что структура спектральных линий многих элементов, состоящих из нескольких изотопов, должна иметь сложный характер, так как помимо изотопической структуры, возникающей в результате различного изотопического смещения данной линии для каждого изотопа, линии некоторых из этих изотопов дают еще сверхтонкую структуру в виде дополнительного расщепления на ряд компонент. Иначе говоря, спектральные линии таких элементов состоят из нерасщепленных и расщепленных компонент отдельных изотопов.

На рис. 60 в качестве примера схематически представлена структура линии PbI 4057,8 Å. Эта линия состоит из шести компонент, принадлежащих четырем изотопам свинца. Три компоненты этой сложной структуры представляют собой смещенные линии четных изотопов Pb^{204} , Pb^{206} , Pb^{208} . Три компоненты a , b , c относятся к расщепленной линии изотопа Pb^{207} . Высота каждой компоненты структуры приблизительно соответствует относительной интенсивности данной компоненты по сравнению с другими.

Структура рассмотренной линии свинца представляет собой сложную картину. В ней проявляется и изотопическое смещение и сверхтонкое расщепление, причем последнее испытывает только линия изотопа Pb^{207} , в то время как изотопическое смещение присуще линиям всех изотопов свинца.

Из приведенных примеров видно, что степень сложности структуры линий определяется тремя условиями: 1) числом изотопов, которые входят в состав данного элемента, 2) числом изотопов, линии которых помимо изотопического смещения испытывают сверхтонкое расщепление, 3) количеством компонент, на которые расщепляются линии этих изотопов. Первое условие связано, как мы видим, с изотопическим смещением, второе и третье — со сверхтонким расщеплением.

Опыт показывает, что расстояния между компонентами сверхтонкой структуры спектральных линий быстро растут от элемента к элементу с ростом порядкового номера Z . Для легких элементов они очень малы. Так, в спектре водорода сверхтонкая структура не была обнару-

жена при помощи спектроскопической техники высокой разрешающей силы. В спектре лития на искровой линии 5484,7Å она достигает примерно $0,5 \text{ см}^{-1}$ и уже довольно легко разрешима при помощи интерферометров. У средних и тяжелых элементов сверхтонкая структура многих спектральных линий становится настолько широкой, что для некоторых элементов разрешается при помощи спектрографа с большой дифракционной решеткой с дисперсией в $1,0\text{--}2,0\text{Å/мм}$. Здесь можно указать на сверхтонкую структуру искровых линий индия, ширина которых достигает для ряда линий $4\text{--}5 \text{ см}^{-1}$. Сверхтонкая структура 300 линий In II была промерена при помощи дифракционного спектрографа с дисперсией в 2Å/мм . В искровом спектре празеодима была измерена сверхтонкая структура 200 линий при помощи спектрографа с вогнутой решеткой, обладающего дисперсией $1,5\text{Å/мм}$, причем ширина структуры достигала $0,7\text{--}1,5 \text{ см}^{-1}$.

Изотопическая структура тоже меняется по ширине в зависимости от Z . Для легких и тяжелых элементов она настолько значительна, что может быть на некоторых спектральных линиях без труда обнаружена при помощи спектрографа с дисперсией в $2\text{--}5\text{Å/мм}$. Примером может служить изотопическое смещение в спектре водорода и урана. Для средних элементов таблицы Менделеева изотопическая структура настолько узка, что с трудом наблюдается при помощи интерферометров с максимальной разрешающей силой.

Таким образом, спектральные линии легких элементов обладают широкой изотопической структурой и очень узкой сверхтонкой структурой. Линии средних элементов имеют очень узкую изотопическую структуру и значительную по ширине сверхтонкую структуру. И, наконец, для линий тяжелых элементов характерны широкая изотопическая структура и широкая сверхтонкая структура.

Следует отметить, что ширина сверхтонкой и изотопической структур сильно зависит от природы спектральных линий и их термов. Установлено, что искровые линии по сравнению с дуговыми испытывают большое изотопическое смещение и большое сверхтонкое расщепление. В системе энергетических уровней тяжелых элементов наибольшее изотопическое смещение испытывают термы, относящиеся к замкнутым конфигурациям с двумя s -электронами, тогда как максимальное сверхтонкое расщепление испытывают термы, относящиеся к конфигурациям с одним s -электроном. Изотопическое смещение и сверхтонкое расщепление уменьшается для верхних термов по мере возрастания главного квантового числа.

Рассматривая причины, обуславливающие сложную структуру спектральных линий, нельзя обойти вопрос о мультиплетной или тонкой структуре термов. Она возникает в результате взаимодействия между магнитным спиновым моментом электронов и магнитным моментом их орбитального движения. Вследствие этого многие спектральные линии представляют собой дублетные, триплетные и т. д. системы в зависимости от числа оптических электронов. Теория и опыт показывают, что ширина такой структуры (расстояние между крайними членами мультиплетов), как правило, примерно в 1000 раз больше ширины сверхтонкой структуры. Для легких элементов тонкая структура близка по ширине к изотопическому смещению. У водорода тонкая дублетная структура линии H_α примерно в 13 раз меньше изотопического смещения между линиями H_α и D_α . Для спектра лития тонкая дублетная струк-

тура линии 6707,8Å по ширине одинакова с изотопическим смещением, которое испытывает каждая компонента этого дублета, распадаясь на две линии Li^6 и Li^7 . Для бора расстояние между дублетной тонкой структурой линии 2497,73Å в 90 раз больше изотопического смещения между линиями B^{10} и B^{11} . Таким образом, при рассмотрении сложной структуры линий первых элементов периодической системы Менделеева следует учитывать помимо изотопической и сверхтонкой структуры также и мультиплетное расщепление или тонкую структуру линий.

§ 22. ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В АТОМНЫХ СПЕКТРАХ

Изотопическое смещение спектральных линий возникает в результате сдвига друг относительно друга энергетических уровней атома, принадлежащих различным изотопам одного и того же элемента. Этот сдвиг характеризует изменение энергии связи электронов с ядром при перестройке последнего в результате добавления нейтронов.

Экспериментальные данные показывают, что величина изотопического смещения в спектрах легких элементов быстро уменьшается с ростом порядкового номера элемента. Для водорода изотопическое смещение на линии H_α равно 1,78Å на одну единицу массы, для гелия и лития оно уменьшается на порядок, составляя примерно 0,2Å на единицу массы. Для последующих элементов смещение убывает еще на порядок и к концу третьего периода системы элементов Менделеева вблизи аргона составляет приблизительно 0,01Å на две единицы массы.

В спектрах средних элементов изотопическое смещение мало. Для некоторых из них смещение в линиях доходит до 0,001 Å при изменении массового числа A изотопа на 2 единицы и по величине находится на границе экспериментальных возможностей современной спектроскопии. В районе рубидия оно приближается к нулю, а затем начинает возрастать с ростом порядкового номера Z .

В спектрах тяжелых элементов смещение становится опять большим. Для редкоземельных элементов оно достигает сотых долей ангстрема на $\Delta A = 2$. В спектрах актинидных элементов возрастает до десятых долей ангстрема, т. е. становится по величине таким же, как в спектрах гелия и лития.

Изотопическое смещение в спектрах легких элементов. В спектре водорода и водородоподобных ионов изотопическое смещение легко объясняется на основании теории Бора, если учесть конечность массы ядра. В этом случае в результате взаимодействия вращающегося электрона с ядром происходит «сдвиг» ядра относительно центра инерции атома; в постоянную Ридберга вместо массы электрона m_e войдет приведенная масса $\mu = \frac{m_e M}{m_e + M}$ (M — масса ядра), и для величины терма получаем следующее выражение:

$$T_M = T_\infty \left(1 - \frac{m_e}{M} \right), \quad (5.1)$$

где $T_\infty = \frac{R_\infty Z^2}{n^2}$ — значение терма для атома с бесконечнотяжелым ядром. Сдвиг терма относительно T_∞ получается равным

$$\Delta T_M = T_M - T_\infty = - \frac{m_e}{M} T_\infty. \quad (5.2)$$

Из этих формул следует, что при учете содвижения ядра термы располагаются ближе к границе серии, причем терм более тяжелого изотопа будет иметь численно большую величину или, иначе говоря, уровень тяжелого изотопа будет лежать глубже уровня более легкого изотопа. Такое смещение в термах принято считать отрицательным.

Для величины смещения между термами двух изотопов с массами M_1 и M_2 при $M_2 > M_1$ получается выражение

$$\Delta T = -m_e \frac{M_2 - M_1}{M_1 M_2} T_\infty. \quad (5.3)$$

Поскольку T_∞ обратно пропорционально n^2 , то величина смещения между термами двух изотопов быстро убывает с ростом главного квантового числа n и на границе серии равна нулю.

Из формулы (5.3) можно получить выражение для величины изотопического смещения между линиями двух изотопов:

$$\Delta \nu = m_e \frac{M_2 - M_1}{M_1 M_2} \nu_\infty. \quad (5.4)$$

Если пренебречь разницей в массах протонов и нейтронов и не учитывать дефекта масс, то с достаточно хорошим приближением можно считать $M_1 = A_1 m_p$ и $M_2 = A_2 m_p$, где A_1 и A_2 — массовые числа изотопов и m_p — масса протона. Тогда для расчетов изотопического смещения между линиями можно применять формулу

$$\Delta \nu \approx \frac{m_e}{m_p} \left(\frac{A_2 - A_1}{A_1 A_2} \right) \nu_\infty \approx \frac{1}{1836,5} \left(\frac{A_2 - A_1}{A_1 A_2} \right) \nu_\infty. \quad (5.5)$$

Рассмотренный изотопический эффект в одноэлектронных атомах, обусловленный содвижением ядра конечной массы, принято называть *нормальным эффектом массы*. С ростом массового числа A этот эффект быстро убывает — примерно пропорционально $1/A^2$ и при $A \approx 20$ ($Z \approx 10$) достигает величины сверхтонкой структуры.

Если атом обладает несколькими электронами, то изотопическое смещение не может быть объяснено только одним нормальным эффектом массы. В атомах подобного типа необходимо учитывать обменное взаимодействие электронов. Учет этого взаимодействия приводит к появлению добавочного члена в формуле изотопического смещения, характеризующего так называемый *специфический эффект*.

Специфический эффект является эффектом квантовой природы. При заданном полном спине системы электронов их движения не являются независимыми, а находятся в определенных фазовых соотношениях. Очевидно, что при разных фазовых отношениях содвижение ядра будет различным. С точки зрения классической механики это можно представить так: если преобладающее число электронов движется в одном направлении, то содвижение ядра будет усиливаться, если электроны движутся в противоположных направлениях, то содвижение ядра будет уменьшаться, так как центр инерции всего атома остается неподвижным.

В случае двух- и трехэлектронных атомов и ионов специфический эффект проявляется только в термах, относящихся к электронным конфигурациям, у которых орбитальные квантовые числа двух электронов отличаются на единицу ($\Delta l = \pm 1$). Для S -термов специфическое смещение равно нулю, для P -термов оно определяется формулой

$$\Delta T = \pm \frac{m_e}{M} \tau, \quad (5.6)$$

где τ есть сложная функция эффективных зарядов ядра для s - и p -состояний электронов, зависящая также от главного квантового числа p -электрона. Отрицательный знак относится к синглетным термам двухэлектронных атомов. В этом случае специфическое смещение добавляется к нормальному смещению термина.

Положительный знак относится к триплетным термам двухэлектронных атомов, а также к термам трехэлектронных атомов и ионов. Для этих термов специфическое смещение имеет обратное направление по сравнению с направлением нормального смещения, поэтому оно уменьшает нормальное изотопическое смещение в P -термах.

Полное изотопическое смещение между термами двух изотопов выражается следующим образом:

$$\Delta T = m_e \frac{M_2 - M_1}{M_1 M_2} [-T_\infty \pm \tau]. \quad (5.7)$$

Первый член этой формулы характеризует нормальное смещение, второй — специфическое. Подобно нормальному изотопическому смещению специфическое смещение изменяется пропорционально $1/A^2$. Однако, в отличие от нормального эффекта, специфический эффект зависит от числа электронов в атоме.

Характерным признаком как нормального, так и специфического смещения является точная пропорциональность между смещением линии (или центром тяжести компонент сверхтонкой структуры) $\Delta\nu_1$ и $\Delta\nu_2$ и разностью обратных величин массовых чисел изотопов A_1, A_2, A_3 :

$$\Delta\nu_1 : \Delta\nu_2 = \left(\frac{1}{A_1} - \frac{1}{A_2} \right) : \left(\frac{1}{A_2} - \frac{1}{A_3} \right).$$

При достаточно больших массовых числах изотопов (для элементов с $Z \gg 10$) смещения приблизительно пропорциональны разнице между массовыми числами изотопов:

$$\Delta\nu_1 : \Delta\nu_2 = (A_3 - A_1) : (A_3 - A_2).$$

Иначе говоря, если массовые числа изотопов отличаются на одну и ту же величину, то интервалы между смещенными линиями изотопов (или центрами тяжести компонент сверхтонкой структуры) будут приблизительно равными. Следует отметить также, что изотопическое смещение искровых линий в 2—4 раза превышает смещение дуговых линий. Это обусловлено несколько большей долей специфического смещения для линий ионизованного атома, что объясняется увеличением эффективного заряда ядра для ионов.

Изотопическое смещение в спектрах тяжелых элементов. В спектрах тяжелых элементов изотопическое смещение объясняется так называемым *объемным эффектом*, который обусловлен конечностью размеров ядра, что приводит к отклонению поля вблизи ядра и внутри его от чисто кулоновского. В результате этого уменьшается энергия связи электрона с ядром и энергетические уровни атома сдвигаются по направлению к пределу серии. Расстояние от центра ядра, на котором начинает проявляться упомянутое отклонение, принято считать за радиус ядра. Согласно капельной модели ядра, это расстояние равно

$$R_0 = r_0 A^{1/3}, \quad (5.8)$$

где A — массовое число, причем для тяжелых ядер $r_0 = 1,2 \cdot 10^{-13}$ см. Из формулы видно, что радиус ядра возрастает с увеличением массового числа. Отсюда у изотопов одного и того же элемента отклонение

от кулоновского поля начинается на разных расстояниях от центра ядра: у легких изотопов на меньшем расстоянии, чем у тяжелых. Вследствие этого у электронов, проникающих в зону ядра, связь с ядром в случае легких изотопов сильнее, чем у тяжелых. Это значит, что энергетический уровень (или центры тяжести подуровней сверхтонкой структуры) самого легкого изотопа лежит глубже, уровни же более тяжелых изотопов располагаются выше в соответствии с их массовыми числами. Такое смещение в термах принято считать положительным.

Таким образом, в случае объемного эффекта энергетические уровни смещаются в ту же сторону, что и при нормальном эффекте массы. Однако взаимное расположение уровней легкого и тяжелого изотопов в случае объемного и массового эффекта разное; поэтому массовое изотопическое смещение частично или полностью компенсируется объемным смещением.

Изотопическое смещение между термами двух изотопов при взаимодействии проникающего s -электрона с ядром выражается формулой

$$\Delta T_{об} = \frac{Z_0^2}{n^*3} \left(1 - \frac{d\sigma}{dn}\right) C, \quad (5.9)$$

где Z_0 — эффективный заряд ядра во внешней области (для нейтрального атома $Z_0=1$, для однократно ионизованного $Z_0=2$ и т. д.), n^* — эффективное квантовое число, σ — квантовый дефект, C — постоянная изотопического смещения, зависящая от заряда, радиуса и модели ядра.

Исходя из теории объемного эффекта и экспериментальных данных, можно установить, что основной вклад в изотопическое смещение вносят проникающие s -электроны, которые ближе по сравнению с другими электронами подходят к ядру, поэтому наибольшее смещение испытывают термы замкнутых электронных конфигураций с s^2 -электронами.

Изотопическое смещение для искровых линий больше, чем для дуговых, причем смещение в линиях и термах возрастает с порядком ионизации атома. Смещение уменьшается с увеличением главного квантового числа и возрастает с ростом заряда и радиуса ядра.

Согласно объемной теории, изотопическое смещение должно быть эквидистантным, т. е. в пределах изотопической структуры данного элемента линии изотопов с одинаковой разностью массовых чисел ΔA должны располагаться на равных расстояниях друг от друга. Однако экспериментально установлено, что в спектрах некоторых тяжелых элементов упомянутая эквидистантность отсутствует. Это показывает, что капельная модель ядра, положенная в основу объемной теории, не объясняет некоторых деталей в изотопическом смещении. Отсюда следует, что размеры и форма ядер изменяются при заполнении ядерных оболочек по более сложному закону, чем постепенное возрастание радиуса ядра с ростом его массы в соответствии с формулой (5.8).

Изотопическое смещение в спектрах средних элементов. В изотопическом смещении спектральных линий средних элементов играют роль как массовый (нормальный и специфический), так и объемный эффект. Смещения, обусловленные обоими этими эффектами, для средних элементов малы и, кроме того, нормальное смещение и смещение, вызванное объемным эффектом, имеют противоположное направление. Для элементов с порядковыми номерами от $Z=20$ до $Z=30$ наибольшая доля в изотопическом смещении обусловлена эффектом массы,

для элементов от $Z=40$ до $Z=55$ преобладающее значение имеет объемный эффект. Начиная с редкоземельных элементов ($Z=58$) массовый эффект неизмеримо мал.

Связь изотопического смещения в термах и линиях. Направление смещения в линиях зависит как от расположения смещенных термов,

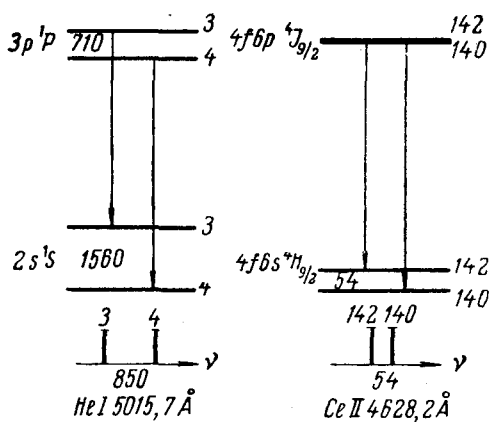


Рис. 61. Схема переходов и структура линий гелия и церия

так и от величины смещения верхнего терма по сравнению с нижним. В спектрах водорода и водородоподобных ионов линии более тяжелых изотопов смещаются в сторону больших волновых чисел. Такое направление смещения принято условно считать положительным. В спектрах тяжелых элементов в результате обратного расположения смещенных термов чаще встречаются отрицательные смещения в линиях, что происходит при переходах с несмещенных или менее смещенных верхних термов на более смещенные нижние термы. Положительные смещения получаются за счет переходов с верх-

$$\Delta\nu = \Delta T' - \Delta T. \quad (5.10)$$

них более смещенных термов на нижние менее смещенные термы. Для того чтобы из смещения в термах получить изотопическое смещение в линиях с правильным знаком, следует из смещения верхнего терма ($\Delta T'$) вычесть смещение нижнего терма (ΔT):

В качестве примера на рис. 61 дана схема переходов для линий He I 5015,7 Å и Ce II 4628,2 Å. Слева, против верхнего и нижнего уровней, указаны электронная конфигурация и символы термов; справа — массовые числа изотопов, к которым относятся соответствующие уровни. Интервалы между компонентами изотопической структуры в уровнях и в линиях выражены в 10^{-3} см^{-1} . В случае линии гелия имеет место положительное изотопическое смещение, обусловленное массовым эффектом. В линии церия проявляется отрицательное смещение, обусловленное объемным эффектом.

Не трудно видеть, что независимо от того, испытывает ли изотопическое смещение нижний или верхний терм или смещаются оба терма, число компонент изотопической структуры линий равно числу изотопов, которые входят в состав данного элемента. Значит, если изотопическое смещение имеет место, то сложность изотопической структуры непосредственно определяется изотопным составом элемента.

Общие выводы. Изотопный состав природных элементов весьма разнообразен. Элементы с нечетным порядковым номером имеют в своем составе не более двух стабильных изотопов, причем из них 22 элемента являются простыми — состоят из одного изотопа (F, Na, Al, P, Se и т. д.). Основная часть элементов с четным Z состоит из 3—7 стабильных изотопов. Простым элементом в этой группе является бериллий, к двухизотопным относятся гелий и углерод, наибольшее число стабильных изотопов имеют олово (10), ксенон (9), кадмий и теллур (по 8).

Исходя из этого, видно, что наиболее простой изотопической

структурой обладают элементы с нечетным порядковым номером Z , более сложной — элементы с четным Z (за исключением Be, He, и C). Существенное значение имеет также концентрация того или иного изотопа в данном элементе. Опыт показывает, что компоненты изотопов, концентрация которых ниже 1%, как правило, не проявляются в изотопической структуре линии, полученной при помощи приборов высокого разрешения. Это значит, что изотопическая структура спектральных линий некоторых элементов с 3—4 изотопами состоит из 1—2 компонент (O, Ne, S, Ar, Ca, Ce). Точно так же изотопическая структура наиболее сложных по числу изотопов элементов (Sn, Xe, Cd, Te) не сложнее структуры некоторых 7-изотопных элементов, таких, как Mo, Nd, Sm.

§ 23. СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА В АТОМНЫХ СПЕКТРАХ

Число компонент сверхтонкой структуры. Сверхтонкая структура в атомных спектрах является результатом расщепления энергетических уровней атома вследствие магнитного взаимодействия между ядром и электронной оболочкой. Атомное ядро, как известно, имеет собственный момент количества движения, с которым всегда связан магнитный момент, поскольку ядро является электрически заряженной системой, составные части которой обладают своим спином и магнитным моментом. Теория показывает, что если данный энергетический уровень характеризуется квантовым числом J , соответствующим полному моменту количества движения электронной оболочки, а атомное ядро характеризуется квантовым числом I ядерного момента количества движения (спин ядра), то число расщепленных подуровней определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{при } J \geq I \text{ будет } 2I + 1 \text{ подуровней,} \\ \text{при } J \leq I \text{ будет } 2J + 1 \text{ подуровней.} \end{aligned} \quad (5.11)$$

Зная квантовые числа J и I , легко установить значения квантового числа F полного момента количества движения атома для каждого подуровня по формуле

$$F = (J + I), (J + I - 1), \dots, |J - I|. \quad (5.12)$$

Легко видеть, что уровни всех атомов, для которых спин $I = 0$, будут всегда одиночными. Точно так же будут одиночными все уровни, для которых квантовое число $J = 0$. Если спин ядра $I = 1/2$, то все уровни с $J > 0$ будут расщепляться на два подуровня. Также и для ядер с $I > 0$ все уровни с $J = 1/2$ будут дублетными.

Зная структуру уровней в атоме, можно установить структуру данной спектральной линии. Для этого необходимо учесть известные правила отбора:

$$\Delta F = 0, \pm 1 \quad (5.13)$$

(кроме случаев $F_1 = 0 \rightarrow F_2 = 0$), согласно которым переходы между подуровнями возможны только тогда, когда квантовое число F либо изменяется на ± 1 , либо остается неизменным (кроме переходов, когда верхнему и нижнему уровням отвечает число $F = 0$).

Исходя из сказанного выше, спектральные линии атомов, ядра которых имеют спины $I = 0$, будут всегда одиночными, т. е. сверхтонкая структура у них будет отсутствовать. Линии всех остальных атомов, ядра которых имеют спин $I > 0$, будут иметь сложную структуру, со-

стоящую из двух и более компонент. Таким образом, сверхтонкая структура спектральных линий однозначно определяется двумя квантовыми числами I и J . Чем больше спин I при одновременно большом квантовом числе J для обоих уровней, тем сложнее сверхтонкая структура спектральных линий.

Величина расщепления сверхтонкой структуры. Величина расщепления, или, иначе говоря, расстояние между соседними подуровнями сверхтонкой структуры с квантовыми числами F и $F+1$, выражается формулой

$$\Delta W = \frac{\mu_{\text{яд}} H(0)}{\sqrt{I(I+1)J(J+1)}} (F+1) \approx \frac{\mu_{\text{яд}} H(0)}{IJ} (F+1), \quad (5.14)$$

где $\mu_{\text{яд}}$ — магнитный момент ядра, $H(0)$ — напряженность магнитного поля, вызванного валентными электронами незамкнутых оболочек в том месте, где находится ядро. Полная ширина расщепления, или расстояние между подуровнями сверхтонкой структуры с квантовыми числами $F = I+J$ и $F = |I-J|$, будет равна

$$\Delta W = \frac{\mu_{\text{яд}} H(0)}{\sqrt{I(I+1)J(J+1)}} J(2I+1) \approx \mu_{\text{яд}} H(0) \frac{2I+1}{I} \quad (5.15)$$

для $I \geq J$,

$$\Delta W = \frac{\mu_{\text{яд}} H(0)}{\sqrt{I(I+1)J(J+1)}} I(2J+1) \approx \mu_{\text{яд}} H(0) \frac{2J+1}{J}$$

для $I \leq J$.

От ΔW можно перейти к ΔT , поскольку $\Delta T = \frac{\Delta W}{hc}$.

Согласно формулам (5.14), (5.15) величина расщепления подуровней сверхтонкой структуры пропорциональна напряженности магнитного поля $H(0)$ валентных электронов на месте, где находится ядро. Поскольку напряженность поля $H(0)$ зависит от электронной конфигурации атома и сильно возрастает с ростом атомного номера, то при одинаковых моментах ядер ширина сверхтонкого расщепления уровней у тяжелых элементов значительно больше, чем у легких. Для изотопов одного и того же элемента ширина сверхтонкого расщепления уровней пропорциональна отношению $\mu_{\text{яд}}/I$, так как благодаря идентичной электронной оболочке напряженность магнитного поля $H(0)$ для таких изотопов одинакова. Если магнитный момент ядра положительный (это значит, что магнитный и механический моменты ядра направлены в одну сторону), то подуровни сверхтонкой структуры будут правильными, т. е. состояния с меньшими F будут находиться ниже. И наоборот, если магнитный момент ядра отрицательный (магнитный и механический моменты ядра направлены в разные стороны), то подуровни будут обращенными, т. е. состояния с меньшими F будут лежать выше. Следует заметить, что эти правила справедливы без всяких исключений для водородоподобных атомов. Для других атомов с более сложными электронными оболочками они часто не выполняются, так как взаимодействие между ядром и электронной оболочкой здесь носит более сложный характер. Однако, если неводородоподобные атомы представляют собой изотопы одного элемента, у которых маг-

нитные моменты ядер разные по знаку, то подуровни сверхтонкой структуры одного и того же терма всегда располагаются в противоположном порядке. Формулы (5.14) и (5.15) показывают, что в пределах одного и того же атома наибольшее расщепление будут испытывать нижние уровни, относящиеся к электронным конфигурациям проникающих непарных s -электронов, которые создают на месте ядра наибольшее по напряженности магнитное поле. Замкнутые оболочки типа s^2 , p^6 не создают магнитного поля на месте ядра, так как их суммарный момент количества движения равен нулю, поэтому относящиеся к ним уровни не испытывают сверхтонкого расщепления. Таким образом, если число подуровней сверхтонкой структуры определяется значениями квантовых чисел I и J , то ширина расщепления определяется величинами $\mu_{\text{яд}}$ и $H(0)$.

Из формулы (5.14) непосредственно вытекает правило интервалов, согласно которому расстояния между соседними подуровнями ΔW_1 , ΔW_2 , ΔW_3 , ... связаны с их квантовыми числами F , $F+1$, $F+2$, ... следующим соотношением:

$$\Delta W_1 : \Delta W_2 : \Delta W_3 : \dots = (F+1) : (F+2) : (F+3) : \dots \quad (5.16)$$

Это выражение справедливо и для интервалов между термами ΔT , выраженных в волновых числах.

Следует отметить, что для некоторых изотопов правило интервалов не выполняется. При отсутствии взаимного возмущения уровней это обусловлено наличием у ядер квадрупольного электрического момента, который является результатом несферического распределения заряда в ядре. Положительный квадрупольный момент характеризует продольную форму распределения заряда, отрицательный — сплюсненную. Величина квадрупольного момента характеризует степень несферичности распределения заряда. Для всех ядер, у которых спин $I=0$ или $1/2$, квадрупольный момент отсутствует.

Некоторые примеры сверхтонкой структуры. На рис. 62 в качестве примера дана схема подуровней линии RbI 7800,2 Å, фотография сверхтонкой структуры которой приводилась на рис. 59. На этой схеме отдельно представлены переходы для двух изотопов Rb^{85} и Rb^{87} .

Поскольку спины ядер этих изотопов равны соответственно $5/2$ и $3/2$, то верхние уровни с $J=3/2$ для атомов обоих изотопов должны были бы расщепиться на четыре подуровня с квантовыми числами соответственно $F=4, 3, 2, 1$ и $F=3, 2, 1, 0$. Однако величина расщепления для этих подуровней настолько мала, что практически их можно считать нераз-

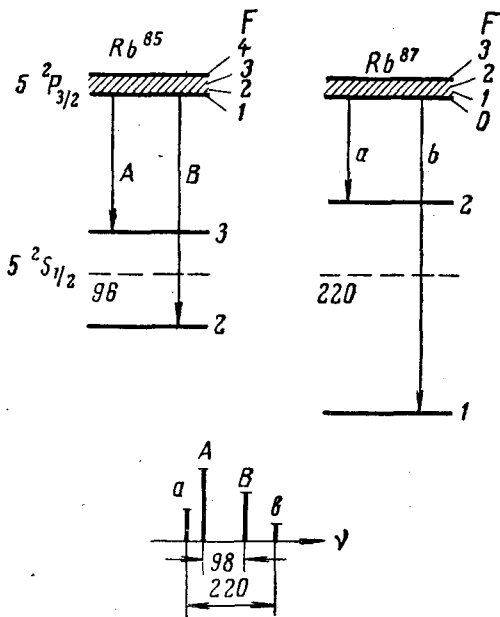


Рис. 62. Схема переходов и структура линии Rb I 7800,2 Å

решенными. Нижние уровни с $J=1/2$ расщепляются в случае обоих изотопов на два подуровня с квантовыми числами $F=3,2$ для Rb^{85} и $F=2,1$ для Rb^{87} . Величина расщепления нижнего терма Rb^{85} ($0,096 \text{ см}^{-1}$) примерно в два раза меньше величины расщепления того же самого терма Rb^{87} ($0,220 \text{ см}^{-1}$). Это объясняется тем, что магнитный момент ядра Rb^{85} ($\mu_{\text{яд}} = +1,35$ ядерных магнетонов) в два раза меньше магнитного момента ядра Rb^{87} ($\mu_{\text{яд}} = +2,75$ ядерных магнетонов). В результате переходов в соответствии с правилом отбора с верхних нерасщепленных уровней на нижние дублетные уровни

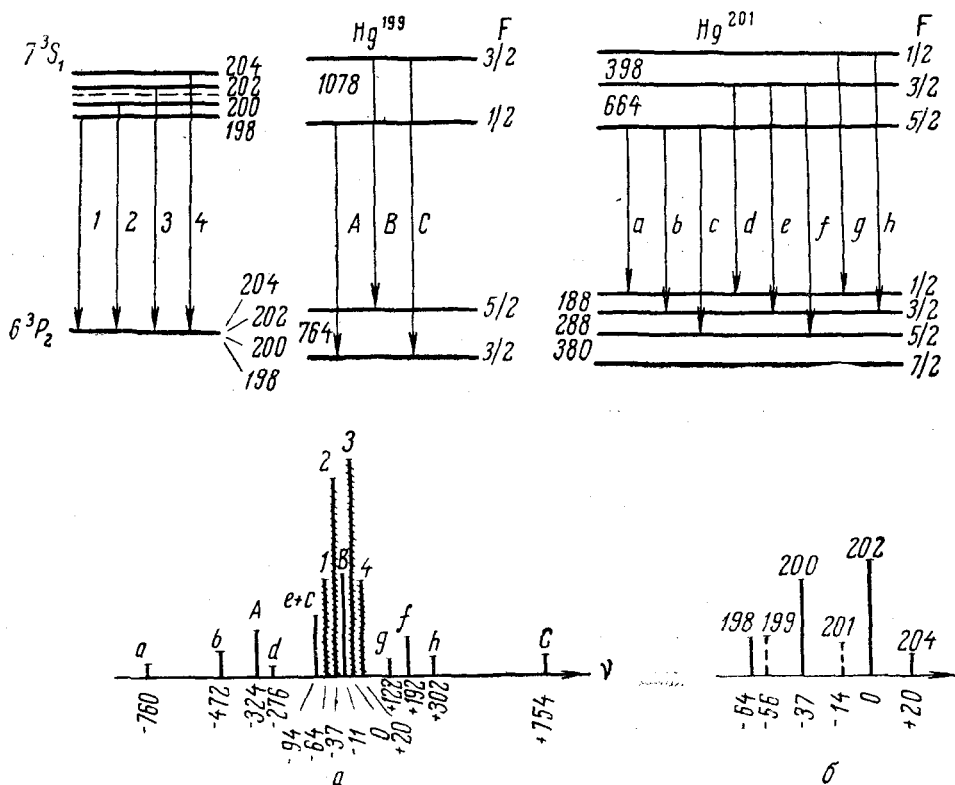


Рис. 63. Схема переходов и структура линии $\text{Hg I } 5460,7 \text{ Å}$

спектральная линия того и другого изотопа рубидия расщепляется на две компоненты. Общая сверхтонкая структура линии рубидия схематически представлена на рис. 62 внизу. Таким образом, сверхтонкая структура линии рубидия находит полное теоретическое объяснение.

На рис. 63 представлена схема энергетических уровней для линии $\text{Hg I } 5460,7 \text{ Å}$ с более сложной структурой. Здесь первой дана схема четырех изотопов Hg^{198} , Hg^{200} , Hg^{202} , Hg^{204} , для которых спин ядра $I=0$. Их энергетические уровни не испытывают сверхтонкого расщепления. Однако верхние уровни каждого из этих изотопов в результате изотопического смещения сдвинуты друг относительно друга. Переходы (1, 2, 3, 4) между уровнями каждого изотопа дают в соответствии с обычными правилами отбора для мультиплетов четыре отдельные линии, смещенные друг относительно друга. Энергетические уровни для изотопа Hg^{199} , у которого спин ядра $I=1/2$, расщепляются

на $2I+1=2$ подуровня, каждый с квантовыми числами $F = 3/2, 1/2$ и $F = 5/2, 3/2$, что дает в соответствии с правилами отбора три перехода (A, B, C) или три компоненты сверхтонкой структуры. Для изотопа Hg^{201} спин ядра $I = 2/3$. Исходя из этого, верхний энергетический уровень расщепляется на $2I+1=3$ подуровня с $F = 1/2, 3/2, 5/2$, нижний — на $2I+1=4$ подуровня с $F = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$. Правила отбора дают в этом случае 8 переходов (a, b, c, d, e, f, g, h). Это значит, что сверхтонкая структура рассматриваемой линии в случае изотопа Hg^{201} будет состоять из восьми компонент. Таким образом, полная структура линии $\text{Hg } 5460,7 \text{ \AA}$ должна состоять из 15 компонент, которые принадлежат основным изотопам естественной ртути. Это полностью объясняет экспериментально найденную структуру этой линии, схематически представленную на рис. 63, *а*, внизу. Смещение каждой компоненты структуры дано относительно нерасщепленной линии основного изотопа Hg^{202} . Так как магнитные моменты ядер Hg^{199} и Hg^{201} близки по величине ($+0,5041$ и $-0,5590$ ядерных магнетонов), то полная ширина сверхтонкой структуры термов и линий для каждого из этих изотопов приблизительно одинакова. Поскольку магнитный момент ядра Hg^{199} имеет положительное значение, то подуровни сверхтонкой структуры в случае этой линии получаются правильными. И наоборот, у ядра Hg^{201} магнитный момент отрицательный, поэтому подуровни сверхтонкой структуры здесь оказываются обращенными.

Мы видим, что структура рассмотренной линии ртути находит полное теоретическое объяснение. Линии двух изотопов Hg^{199} , Hg^{201} наряду с расщеплением испытывают изотопическое смещение. Последнее следует непосредственно из рис. 63, *б*, где пунктирными прямыми представлено положение оптического центра тяжести* компонент изотопов Hg^{199} и Hg^{201} наряду с линиями других изотопов.

Таким образом на основе экспериментальных данных в настоящее время установлено:

1. Спины четно-четных ядер, состоящих из четного числа протонов и четного числа нейтронов, равны нулю.

2. Спины четно-нечетных и нечетно-четных ядер, состоящих из четного числа протонов и нечетного числа нейтронов, а также из нечетного числа протонов и четного числа нейтронов, принимают только полуцелые значения от $1/2$ до $9/2$.

3. Спины нечетно-нечетных ядер, состоящих из нечетного числа протонов и нечетного числа нейтронов, принимают целые значения от 1 до 7.

Исходя из изложенной теории и разобранных примеров видно, что спектральные линии изотопов, которые имеют четно-четные ядра (или просто четно-четные изотопы), не дают сверхтонкой структуры, обусловленной спином ядра. Спектральные линии четно-нечетных, нечетно-четных и нечетно-нечетных изотопов обладают сверхтонкой структурой. Отсюда следует, что каждому четно-четному изотопу в структуре данной спектральной линии отвечает всегда только одна компонента. Все другие изотопы дают более сложную структуру, состоящую из нескольких компонент. Значит, чисто изотопической структурой обладают спектральные линии элементов, в состав которых входят только четно-четные изотопы. Линии остальных элементов испытывают и изотопическое смещение, и сверхтонкое расщепление.

* Оптический центр тяжести линии, состоящей из отдельных компонент, находится из условия $\sum a_i I_i = 0$, где a_i — расстояние соответствующей компоненты от центра тяжести, а I_i — ее интенсивность.

Таким образом, сложность сверхтонкой структуры спектральной линии (если не учитывать величины расщепления и интенсивности компонент) определяется для элементов с четным порядковым номером Z числом четно-нечетных изотопов, которые входят в состав данного элемента в спектроскопически обнаружимых концентрациях. Точно так же для элементов с нечетным Z сложность сверхтонкой структуры определяется числом нечетно-четных и нечетно-нечетных изотопов, находящихся в составе этого элемента. В том и другом случае линии будут сложнее при больших значениях квантовых чисел I и J . Это значит, что в случае изотопа с большим по величине спином I более сложными будут линии, возникающие при переходе между термами, из которых один или оба имеют квантовое число J , близкое к I .

§ 24. ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРАХ

Опыт показывает, что спектры молекул, содержащих атомы разных изотопов одного и того же элемента, обнаруживают изотопическое смещение. Замена атома одного из изотопов на атом другого изотопа изменяет приведенную массу молекулы и ее момент инерции, что приводит к значительному изменению колебательных и вращательных частот в молекулярном спектре. Изотопическое смещение частот, связанных с электронными переходами, очень мало и им можно пренебречь по сравнению с изотопическим смещением частот колебательных и вращательных переходов.

Изотопическое смещение в молекулярном спектре для двухатомной молекулы может быть представлено формулой

$$\Delta\nu = \Delta\nu_0 + (\rho^2 - 1) \{B_e \delta (1 + \delta) + [(B'_e - B_e) + 2\delta B'_e] + (B'_e - B_e) J^2\}. \quad (5.17)$$

В формуле (5.17) величина $\Delta\nu_0$ есть изотопическое смещение нулевых линий, определяемое формулой

$$\Delta\nu_0 = (\rho - 1) \left[\omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] - (\rho^2 - 1) \left[\omega'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right]. \quad (5.18)$$

В формулах (5.17) и (5.18) $\Delta\nu_0$ — смещение соответственных линий в спектрах молекул, у которых имеются атомы различных изотопов одного и того же элемента; $\delta = \Delta J$ — изменение вращательного квантового числа, которое может принимать для различных ветвей молекулярного спектра значения $0, \pm 1$; J — вращательное квантовое число нижнего уровня; v' и v — колебательные квантовые числа верхнего и нижнего уровней; ω'_e и ω_e — частоты собственных колебаний молекулы на верхнем и нижнем уровнях; x'_e и x_e — константы ангармоничности колебаний молекулы на верхнем и нижнем уровнях; B'_e и B_e — вращательные константы для верхнего и нижнего уровней, связанные с моментом инерции молекулы I_e формулой

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 I_e}, \quad (5.19)$$

причем $I_e = \mu r_e^2$, где величина r_e есть равновесное расстояние, соответствующее минимуму потенциальной энергии молекулы в дан-

ном квантовом состоянии. Приведенная масса молекулы определяется выражением

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (5.20)$$

где m_1 и m_2 — массы атомов, входящих в состав молекулы, ρ^2 — отношение приведенных масс двух молекул с разными изотопами, для величины ρ^2 служит формула

$$\rho^2 = \frac{\mu'}{\mu}, \quad (5.21)$$

где μ' и μ — приведенные массы двух молекул, включающих изотопы m_1' и m_1 .

Хотя вращательный эффект изотопического смещения в молекулярных спектрах имеет измеримые значения, однако он значительно меньше колебательного эффекта. Вследствие этого вращательным эффектом в первом приближении можно пренебречь и рассматривать только колебательный эффект. Тогда в формуле для изотопического смещения остается только член $\Delta\nu_0$, определяемый выражением (5.18). Далее, если пренебречь ангармоничностью, то формула (5.18) упрощается и принимает вид:

$$\Delta\nu_0 = (\rho - 1) \left[\omega_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right]. \quad (5.22)$$

Эта формула справедлива как для электронных спектров, которые лежат в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, так и для колебательно-вращательных спектров, лежащих в инфракрасной области спектра. В последнем случае переходы совершаются внутри полосы уровней, принадлежащих к одному и тому же электронному состоянию, вследствие чего $\omega_e' = \omega_e$ и формула (5.22) принимает более простой вид:

$$\Delta\nu_0 = (\rho - 1) \omega_e (v' - v). \quad (5.23)$$

Так как обычно для не слишком легких элементов разница в изотопных массах невелика, то величину $(\rho - 1)$ можно выразить приближенной формулой. Обозначим приведенную массу молекулы с более тяжелым изотопом m_1' через μ' и с более легким m_1 через μ . Тогда, на основании (5.20)

$$\frac{\mu'}{\mu} = \frac{m_1' m_2 (m_1 + m_2)}{m_1 m_2 (m_1' + m_2)} \approx \frac{m_1'}{m_1} = 1 + \frac{\Delta m}{m_1}.$$

Для упрощения в знаменателе приближенно можно положить $m_1' + m_2 = m_1 + m_2$, что вносит очень небольшую ошибку. Тогда $\rho - 1 = \frac{\Delta m}{2m_1}$ и, следовательно,

$$\Delta\nu_0 = \frac{\omega_e \Delta m}{2m_1} \Delta v. \quad (5.24)$$

Так как $\Delta v = \pm 1$, то абсолютная величина изотопического смещения в инфракрасных спектрах будет определяться формулой

$$\Delta\nu_0 = \omega_e \frac{\Delta m}{2m_1}, \quad (5.25)$$

где m_1 заменено на m . Поскольку ω_e имеет величину порядка 1000 см^{-1} , то для изотопического смещения между двумя соседними четными изотопами, отличающимися на две единицы массы, в области массовых чисел $M=20$ будем иметь $\Delta\nu_0=50 \text{ см}^{-1}$. Эта величина легко измерима. Для изотопических смещений в видимой и ультрафиолетовой областях молекулярного спектра получаются величины такого же порядка, поэтому они могут быть обнаружены при помощи спектральных приборов средней дисперсии и умеренной разрешающей силы.

В качестве примера на рис. 64 приведен один из участков ультрафиолетового спектра молекулы ВО, сфотографированный при помощи

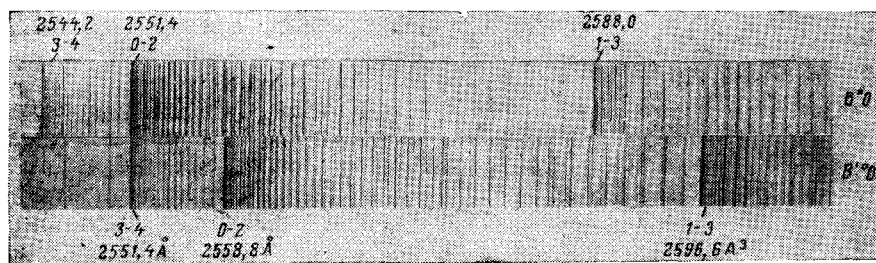


Рис. 64. Молекулярные полосы β -системы молекул $B^{11}O$, $B^{10}O$

спектрографа ДФС-13 с дифракционной решеткой 1200 штрихов/мм с дисперсией в 2 Å/мм . В качестве источника возбуждения использована разрядная трубка с горячим полым катодом. Верхний спектр относится к молекуле $B^{11}O$, в состав которой входит тяжелый изотоп бора с массовым числом $A=11$. Нижний спектр относится к молекуле $B^{10}O$ с легким изотопом B^{10} . На рисунке отмечены канты трех полос 3—4, 0—2, 1—3 β -системы, а также приведены их длины волн в ангстремах для молекул $B^{11}O$ и $B^{10}O$. Изотопическое смещение в трех приведенных полосах молекулярного спектра достигает $7\text{—}8 \text{ Å}$ на единицу массы.

Изотопическое смещение может изучаться как по эмиссионным молекулярным спектрам, так и по спектрам поглощения. Кроме того, для этой же цели могут быть использованы и спектры комбинационного рассеяния, в которых также имеет место изотопическое смещение.

Выше было рассмотрено изотопическое смещение в двухатомных молекулах. Изотопический эффект наблюдается также и в спектрах более сложных молекул. При этом изотопическое смещение обнаруживается обычно лишь у тех линий и полос, которые связаны с колебаниями и вращениями, совершающимися при участии атомов данного изотопа. Наоборот, если атомы данного изотопа не совершают колебательных и вращательных движений в молекуле, то спектральные линии (или полосы) не обнаруживают изотопического смещения.

ОСНОВЫ ИЗОТОПНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

§ 25. ПРИНЦИПЫ ИЗОТОПНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПО АТОМНЫМ СПЕКТРАМ

В основе изотопного спектрального анализа лежат те же принципы, что и в обычном спектральном анализе элементов. Каждому изотопу, входящему в состав данного элемента, отвечает одна или несколько компонент в разрешенной структуре спектральной линии. Интенсивность компонент, принадлежащих данному изотопу, увеличивается с ростом концентрации изотопа. При помощи спектрального анализа могут выполняться как качественные, так и количественные определения изотопного состава природных элементов или искусственно обогащенных проб.

В принципе изотопный спектральный анализ не отличается от обычного элементного спектрального анализа. Качественный анализ производится по наличию или отсутствию соответствующих спектральных компонент, принадлежащих тем или иным изотопам в структуре спектральной линии. При обнаружении компоненты того или иного изотопа однозначно решается вопрос о его присутствии. Необходимо отметить, что отсутствие изотопической компоненты еще не говорит об отсутствии изотопа в исследуемой пробе, поскольку данный изотоп может содержаться в концентрациях, меньших, чем чувствительность данного метода изотопного анализа. Чувствительность изотопного анализа зависит от выбора спектральной линии, от расстояния между компонентами изотопической структуры и их взаимного наложения и от применяемой аппаратуры. Как правило, она больше для линий с широко разделенной изотопической структурой. Обычно чувствительность изотопного спектрального анализа достигает десятых долей процента.

Количественный изотопный анализ основан на зависимости интенсивности изотопических компонент от концентрации изотопов. Он обычно производится по относительной интенсивности двух изотопических компонент. Для измерения относительной интенсивности применяются, как и в случае элементного спектрального анализа, фотографические и фотоэлектрические методы. Выбирается одна из наиболее ярких спектральных линий, обладающая достаточно широкой изотопической структурой. Аналитическая пара из двух изотопических компонент представляет собой высокоступенчатую комбинацию, так как эти компоненты относятся практически к переходу между одними и теми же энергетическими уровнями атома.

В отличие от обычного спектрального анализа для определения изотопного состава необходима спектральная аппаратура более высокой разрешающей силы. Даже в случае водорода и дейтерия, когда изотопическое смещение для линий Бальмера достигает 1,8 Å, приходится пользоваться спектрографом с дисперсией порядка 12 Å/мм. Для изотопного анализа других элементов требуются либо приборы с еще большей дисперсией (1—2 Å/мм), либо интерферометры Фабри—Перо, скрещенные с подходящим спектрографом. В целях наилучшего разрешения узких изотопических структур в ряде случаев приходится прибегать к специальным источникам возбуждения, которые обеспечивают получение узких спектральных линий.

§ 26. ЗАВИСИМОСТЬ ОТНОШЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ДВУХ ИЗОТОПИЧЕСКИХ ЛИНИЙ ОТ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИЗОТОПОВ

Основной задачей при разработке любого метода количественного спектрального анализа является нахождение зависимости между отношением интенсивностей двух сравниваемых линий (примеси и основы пробы) от концентрации анализируемого элемента. Эта зависимость при спектральном анализе элементов находится обычно экспериментально по эталонным пробам. Затем она выражается в виде аналитической кривой, которая используется для анализа неизвестных проб. При изотопном спектральном анализе зависимость отношения интенсивностей двух изотопических линий (или двух компонент изотопической структуры, относящихся к разным изотопам одного и того же элемента) от относительной концентрации изотопов может быть рассмотрена теоретически.

Относительная интенсивность линий при отсутствии самопоглощения. Как известно, интенсивность спектральной линии при отсутствии самопоглощения в источнике света с термическим равновесием выражается формулой

$$I = N_0 \frac{g_m}{g_0} e^{-\frac{E_m}{kT}} A_{mn} h\nu, \quad (6.1)$$

где N_0 — число атомов в 1 см³ в зоне разряда, g_m и g_0 — статистические веса для верхнего и основного уровней, E_m — энергия верхнего уровня, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура газа, A_{mn} — вероятность перехода с верхнего уровня E_m на нижний уровень E_n , h — постоянная Планка, ν — частота излучаемой линии. Можно предполагать, что число атомов N_0 в 1 см³ пропорционально концентрации C данного элемента в пробе:

$$N_0 = \alpha C. \quad (6.2)$$

Тогда окончательно получим:

$$I = \alpha C \frac{g_m}{g_0} e^{-\frac{E_m}{kT}} A_{mn} h\nu. \quad (6.3)$$

Это выражение можно представить в виде формулы

$$I = \alpha\beta C, \quad (6.4)$$

где произведение $\alpha\beta$ является коэффициентом пропорциональности, причем величина α обусловлена свойствами пробы, а величина β зависит от природы данной спектральной линии.

Выразим теперь отношение интенсивностей двух изотопических линий в двухизотопной пробе. Статистические веса и вероятности переходов для одинаковых квантовых состояний, к которым относятся компоненты изотопической структуры одной и той же спектральной линии, будут для обоих изотопов одинаковы. Численные значения величин $\exp\left(-\frac{E_{m1}-E_{m2}}{kT}\right)$ и ν_1/ν_2 для любой пары изотопов без существенной ошибки можно принять равными единице. Так, например, в случае изотопов урана (U^{235} и U^{238}) произведение этих величин для линии 4244,4 Å равно 0,99992, в случае изотопов водорода (H и D) для линии 6562,8 Å оно равно 0,99892. Отсюда для отношения интенсивностей двух изотопических линий получается весьма простое выражение:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\alpha_1 C_1}{\alpha_2 C_2}. \quad (6.5)$$

Это выражение не зависит от характера распределения частиц плазмы по энергиям возбуждения, и поэтому оно справедливо не только для источников большой плотности (дуга, искра), но также для источников низкого давления (гейслеровы трубки, высокочастотный разряд), что подтверждается и на опыте.

Коэффициент пропорциональности α в формуле (6.2) зависит от некоторых физических свойств исследуемой пробы, например, от скорости испарения и диффузии паров и газов в зоне разряда, а также от энергии диссоциации молекул и процессов рекомбинации атомов газа. Этот коэффициент не зависит от природы спектральной линии, но для различных элементов коэффициент α имеет различное значение. Для изотопов одного и того же элемента коэффициент α будет различаться только в случае легких элементов (H, He, Li), для которых благодаря относительно большому различию в массах изотопов наблюдается заметное различие в некоторых физических свойствах (температура кипения, энергия диссоциации и т. д.). Физические свойства изотопов более тяжелых элементов практически одинаковы. Исходя из этого, можно считать, что для них $\alpha_1 = \alpha_2$; тогда получим:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{C_1}{C_2}. \quad (6.6)$$

Таким образом, в случае средних и тяжелых элементов при отсутствии самопоглощения линий имеет место простая пропорциональность между отношением интенсивностей двух изотопических компонент и относительной концентрацией изотопов. Графическая зависимость, построенная в логарифмических координатах, выражается формулой

$$\lg \frac{I_1}{I_2} = \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (6.7)$$

и представляет собой прямую линию с наклоном в 45°, проходящую через начало координат при $C_1 = C_2 = 50\%$.

Найденная зависимость (6.6) позволяет, если правильно измерить величину I_1/I_2 , рассчитать неизвестную концентрацию в процентах по формуле

$$C_1 = \frac{\frac{I_1}{I_2} \cdot 100}{1 + \frac{I_1}{I_2}}. \quad (6.8)$$

Следовательно, в некоторых случаях для спектрального анализа изотопов можно применять безэталонный метод.

Для изотопов легких элементов $\alpha_1 \neq \alpha_2$. Логарифмируя выражение (6.5), получим формулу

$$\lg \frac{I_1}{I_2} = \lg \frac{C_1}{C_2} + \lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2}, \quad (6.9)$$

которая представляет собой зависимость между логарифмом относительной интенсивности двух изотопических линий и логарифмом относительной концентрации изотопов. На графике это будет прямая линия с наклоном в 45° , но в отличие от предыдущего случая эта аналитическая прямая будет смещена вдоль оси интенсивностей на отрезок, численно равный $\lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$. Величина и направление этого смещения

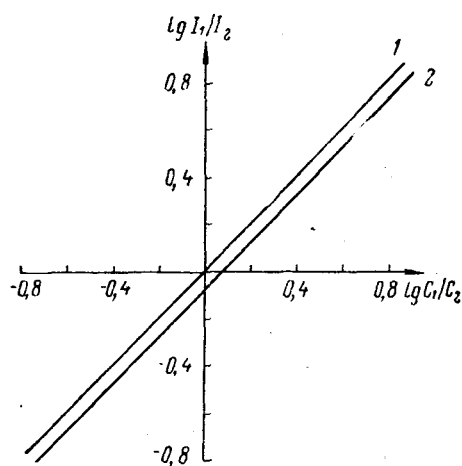


Рис. 65. Аналитические прямые при отсутствии самопоглощения

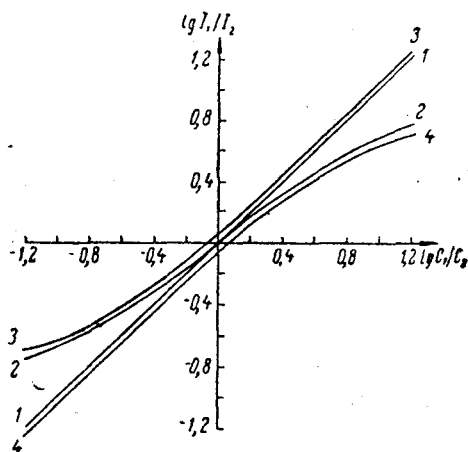


Рис. 66. Влияние фона на аналитическую кривую: 1 — при отсутствии фона; 2 — при наложении одинакового фона на обе линии; 3 и 4 — при наложении фона на одну линию

определяются различием физических свойств двух изотопов. Для водорода и дейтерия аналитическая прямая может испытывать смещение в результате доплеровского уширения линий, если доплеровская ширина превосходит аппаратную ширину и интенсивность линий измеряется по максимуму кривой распределения. В этом случае на отношении интенсивностей изотопических линий будет сказываться различное доплеровское уширение, поскольку этот эффект зависит от атомного веса изотопов.

На рис. 65 приведены полученные теоретически аналитические прямые для двух изотопов при отсутствии самопоглощения. Прямая 1 характерна для изотопов тяжелых элементов, прямая 2 относится к изотопам легких элементов.

Влияние фона в спектре и взаимного наложения линий. Истинный ход аналитических прямых может сильно искажаться при наличии фона около фотометрируемых линий и взаимного наложения компонент изотопической структуры. Рассмотрим характер этих искажений для изотопов тяжелых элементов при отсутствии самопоглощения. Аналитическая прямая в этом случае проходит через начало координат под углом 45° и выражается формулой (6.7).

При наложении одинакового фона на обе линии фактически используется зависимость:

$$\lg \frac{I_1 + I_\Phi}{I_2 + I_\Phi} = f \left(\lg \frac{C_1}{C_2} \right). \quad (6.10)$$

Легко видеть, что одинаковый фон не нарушает отношения интенсивностей равных по яркости линий ($I_1 = I_2$). Если же линии различаются по яркости, то одинаковый фон искажает истинное отношение интенсивностей сравниваемых линий, причем эффект влияния фона на отношение интенсивностей увеличивается по мере возрастания разницы в интенсивности линий. Если $I_1 < I_2$, то отношение интенсивностей и логарифм этого отношения возрастают, если, наоборот, $I_1 > I_2$, то отношение интенсивностей и его логарифм уменьшаются. В результате этого аналитическая прямая в среднем интервале концентраций (рис. 66) поворачивается по направлению к оси концентраций около точки, которая соответствует равным по интенсивности линиям $\left(\lg \frac{I_1}{I_2} = 0 \right)$.

В нижнем и верхнем интервалах аналитическая прямая изгибается, приближаясь к оси концентраций (рис. 66, кривая 2).

При наложении фона на одну из сравниваемых линий выражение для аналитической кривой принимает вид:

$$\lg \frac{I_1 + I_\Phi}{I_2} = f \left(\lg \frac{C_1}{C_2} \right). \quad (6.11)$$

В этом случае отношение интенсивностей искажается даже для равных по яркости линий. Аналитическая прямая помимо изменения наклона и искривления на обоих концах смещается вверх по оси ординат, пересекая ее на некотором расстоянии от начала координат (рис. 66, кривая 3). Если фон накладывается на другую линию, то аналитическая прямая наряду с изменением наклона будет смещаться вниз (рис. 66, кривая 4). Разумеется, что при исключении фона аналитическая кривая должна выпрямляться и проходить через начало координат под углом 45° к оси концентраций.

Существенное влияние на ход аналитической прямой может оказывать взаимное наложение сравниваемых линий. Обычно оно проявляется тогда, когда интенсивность двух изотопических линий I_1 и I_2 сильно отличается друг от друга и яркая линия одного изотопа накладывается своим крылом на слабую линию другого изотопа. В общем случае фактическая зависимость между измеряемой относительной интенсивностью и относительной концентрацией будет выражаться:

$$\lg \frac{I_1 + I_n(C_2)}{I_2 + I_n(C_1)} = f \left(\lg \frac{C_1}{C_2} \right), \quad (6.12)$$

где $I_n(C_2)$ и $I_n(C_1)$ — интенсивности крыльев линий одного и другого изотопа в области их наложения, зависящие от концентрации изотопов C_2 и C_1 . В нижнем интервале концентраций при $C_2 \gg C_1$ величина $I_n(C_1)$ стремится к нулю, а величина $I_n(C_2)$ возрастает с уменьшением концентрации C_1 . В результате истинное отношение интенсивностей изотопических линий в каждой точке аналитической прямой будет искажено в сторону завышения на величину $\frac{I_n(C_2)}{I_2}$. В верхнем интервале концентраций при $C_1 \gg C_2$ величина $I_n(C_2)$ стремится к нулю и тогда истинное отношение интенсивностей изотопических линий

будет занижено. Из сказанного видно, что при взаимном наложении сравниваемых изотопических линий аналитическая прямая в нижнем и в верхнем интервалах концентраций будет изгибаться к оси концентраций, как это показано на рис. 67. Точки перегиба a_1 и a_2 определяются конкретными экспериментальными условиями (расстоянием между изотопическими линиями, их шириной, временем экспонирования и т. д.). Вполне понятно, что если учесть взаимное наложение частично перекрывающихся спектральных линий, то аналитические кривые должны спрямляться, приближаясь на концах к нормальной аналитической прямой линии при отсутствии наложения.

Влияние самопоглощения линии. При наличии самопоглощения аналитическая кривая для изотопного анализа тяжелых элементов ($a_1 = a_2$) может быть выражена следующим образом:

$$\lg \frac{I'_1}{I'_2} = \lg \frac{C_1^{b_1}}{C_2^{b_2}}, \quad (6.13)$$

где показатели степени b_1 и b_2 — наклоны кривых роста, характеризующих изменение интенсивности изотопических линий в зависимости от концентрации. Для того чтобы установить характер изменения этой кривой по сравнению с аналитической прямой, выражаемой уравнением (6. 7), вычтем почленно левую и правую части уравнений (6. 7) из уравнения (6.13):

$$\lg \frac{I'_1}{I'_2} - \lg \frac{I_1}{I_2} = \lg \frac{C_1^{b_1}}{C_2^{b_2}} - \lg \frac{C_1}{C_2}.$$

Отсюда получим:

$$\lg \frac{I'_1}{I'_2} = \lg \frac{I_1}{I_2} + A, \quad (6.14)$$

где добавочный член $A = (1 - b_2) \lg C_2 - (1 - b_1) \lg C_1$. Величины b_1 и b_2 характеризуют самопоглощение излучения данной длины волны в светящемся облаке. Значения их изменяются в зависимости от концентрации; при малых концентрациях C_1 (или C_2) величина b_1 (или соответственно b_2) равна 1, при больших концентрациях C_1 (или C_2) величина b_1 (или b_2) достигает некоторого минимального значения $b_0 < 1$. Поскольку при увеличении концентрации одного изотопа концентрация другого изотопа естественно уменьшается, то значение показателя степени в формуле (6.13) во всем интервале концентраций для одного изотопа уменьшается от 1 до b_0 , в то время как для другого изотопа — увеличивается от b_0 до 1.

Исходя из выражения (6.14), легко представить, как изменится аналитическая прямая (6.7), если учесть добавочный член, характеризующий самопоглощение. При концентрации $C_1 = C_2 = 50\%$ показатели степени $b_1 = b_2$, в этом случае величина $A = 0$. Это значит, что в результате равного самопоглощения отношение интенсивностей двух изотопических линий при $C_1 = C_2$ не изменится и поэтому аналитическая кривая будет проходить через начало координат. При $C_1 < C_2$ величина $b_1 > b_2$, в этом случае добавочный член A положителен, причем по мере уменьшения концентрации C_1 он будет возрастать за счет роста b_1 и уменьшения b_2 . Это значит, что величина $\lg \frac{I'_1}{I'_2}$, выражающая отношение интенсивностей линий при наличии самопоглощения, в указанной

области концентраций несколько больше по сравнению с величиной $\lg \frac{I_1}{I_2}$ при отсутствии самопоглощения. Поскольку при $C_1 < C_2$ $\lg \frac{I_1}{I_2} < 0$, то аналитическая кривая в этом случае будет отклоняться от нормальной аналитической прямой (6.7), приближаясь к оси концентраций и постепенно меняя свой наклон. При некоторых определенных концентрациях C_1' и C_2' величины b_1 и b_2 достигнут соответственно предельных значений $b_1 = 1$, $b_2 = b_0$, тогда добавочный член A в форму-

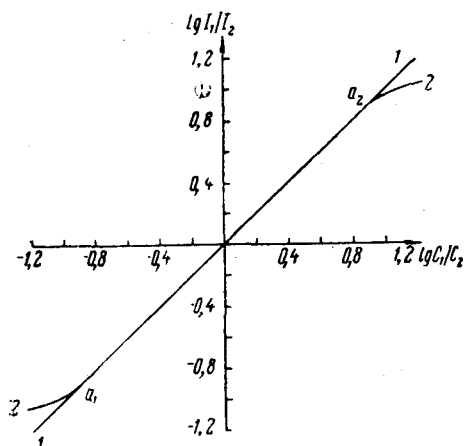


Рис. 67. Влияние взаимных наложений на аналитическую кривую: 1 — при отсутствии наложения; 2 — при наличии наложения.

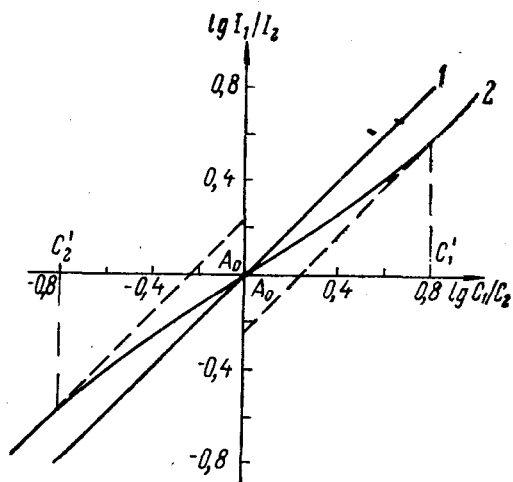


Рис. 68. Аналитические кривые при наличии самопоглощения

ле (6.14), выражающий смещение аналитической кривой относительно нормальной прямой, приобретает постоянное значение $A_0 = (1 - b_0) \lg C_2'$. Начиная с этой концентрации аналитическая кривая с учетом самопоглощения пойдет параллельно нормальной аналитической прямой.

Аналогичные изменения хода аналитической кривой имеют место и при концентрациях $C_1 > C_2$, когда $b_1 < b_2$. Добавочный член формулы (6.14) в этой области концентраций всегда отрицателен. В данном случае он несколько уменьшает величину $\lg \frac{I_1}{I_2}$, отвечающую нормальной аналитической прямой.

На рис. 68 приведена графическая зависимость отношения интенсивностей линий от относительной концентрации изотопов. Прямая 1 представляет эту зависимость в отсутствие самопоглощения, кривая 2 характеризует ту же зависимость при наличии самопоглощения.

Из нашего рассмотрения следует, что в результате самопоглощения графическая зависимость в случае двух изотопических линий может заметно отклоняться от нормальной прямой, проходящей при отсутствии самопоглощения под углом 45° к оси концентраций (прямая 1). В среднем интервале концентрации графическая зависимость при наличии самопоглощения выразится кривой и лишь небольшие участки этой кривой приближенно могут считаться прямолинейными. Угол наклона таких участков к оси концентраций меньше 45° . При высоких концент-

рациях одного из изотопов, при которых самопоглощение достигает максимума ($b_1=b_2=b_0$), аналитическая кривая на обоих концах переходит в прямую с наклоном, близким к 45° . Эти участки смещены по оси интенсивностей относительно начала координат на одну и ту же величину, равную $A_0=\pm(1-b_0)\lg C_2'$, где C_2' — концентрация, при которой $b_1=1$ и $b_2=b_0$.

Таким образом, в случае изотопного спектрального анализа простая зависимость в виде равенства между относительной интенсивностью и относительной концентрацией даже при отсутствии самопоглощения может быть сильно искажена взаимным наложением сравниваемых линий и фона в спектре. В легких элементах к этому может добавляться еще смещение аналитических кривых. Поэтому для получения надежных результатов спектрального анализа необходимо экспериментально исследовать зависимость между величинами $\frac{I_1}{I_2}$ и $\frac{C_1}{C_2}$ по эталонам. Следует отметить, что при установлении истинного хода аналитической прямой, а также при использовании безэталонного метода важное значение имеет правильное определение отношения интенсивностей двух сравниваемых изотопических линий. При работе со ступенчатым ослабителем особое внимание должно быть обращено на точность градуировки ослабителя. Важно также найти правильный способ оценки фона и наложения и метод их учета.

§ 27. ПРИНЦИПЫ ИЗОТОПНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ СПЕКТРАМ

Если исследуемое вещество представляет собой смесь молекул, в составе которых имеются разные изотопы одного и того же элемента, то спектр смеси таких изотопных молекул будет наложением спектров, испускаемых каждой составляющей смеси в отдельности. Для целей изотопного спектрального анализа в зависимости от обстоятельств могут быть использованы электронные (эмиссионные и абсорбционные) спектры молекул, инфракрасные (колебательно-вращательные) спектры, а также спектры комбинационного рассеяния.

Методы молекулярного изотопного спектрального анализа основаны на отождествлении линий или полос в спектре исследуемой пробы с линиями (полосами) чистых веществ, содержащих в данном химическом соединении различные изотопы одного и того же элемента (качественный анализ), а также на сравнении интенсивностей линий или полос в молекулярных спектрах, принадлежащих различным изотопным составляющим в пробе. Как и в случае изотопических компонент атомных спектров, интенсивность полос изотопных молекул возрастает с ростом концентрации этих молекул. Это служит основой количественного изотопного молекулярного спектрального анализа.

Молекулярный изотопный спектральный анализ в ряде случаев имеет существенные преимущества перед атомным, так как изотопические смещения в молекулярных спектрах во много раз превышают изотопические смещения в атомных спектрах, особенно для средней части периодической системы элементов, где изотопическое смещение в атомных спектрах весьма мало.

Выбор той или иной области спектра, пригодной для изотопного молекулярного спектрального анализа, определяется природой изучаемого вещества. Для очень большого числа элементов можно выбрать канты или линии молекулярных полос, хорошо разделенные друг от друга и допускающие измерение их относительных интенсивностей. Если эти полосы отсутствуют в видимой или ближней ультрафиолетовой области, то можно воспользоваться инфракрасными колебательными спектрами.

Молекулярный изотопный спектральный анализ применяется не только для качественного и количественного определения состава изотопных соединений, но и приносит большую пользу при изучении структуры молекул в различных агрегатных состояниях вещества, а также их взаимодействия, как например при адсорбции различных изотопных молекул.

Наилучшим образом количественный изотопный молекулярный спектральный анализ может быть выполнен с помощью эталонных изотопных смесей. Сравнивая интенсивности в спектрах исследуемых изотопных проб и интенсивности в эталонных пробах, можно получить необходимые данные о составе исследуемой пробы. Большая чувствительность молекулярного изотопного спектрального анализа позволила с его помощью открыть изотопы у ряда элементов. Специальными приемами обогащения чувствительность анализа может быть значительно повышена.

ИСТОЧНИКИ СВЕТА И СПЕКТРАЛЬНАЯ АППАРАТУРА

§ 28. ИСТОЧНИКИ СВЕТА

Разрядная трубка с полым катодом. Одним из наиболее распространенных источников света для исследований тонких деталей в оптических спектрах, связанных со сверхтонкой и изотопической структурой, является разрядная трубка с полым катодом. Она с успехом применяется также в изотопном спектральном анализе по эмиссионным спектрам, когда используется изотопическое смещение спектральных линий (принципиальную схему этой трубки см. на рис. 29). Если трубку наполнить газом до давления 1—2 мм рт. ст. и приложить к электродам постоянное напряжение порядка 1500 в, то в полости катода возникает свечение.

В процессе разряда положительные ионы бомбардируют внутреннюю поверхность полого катода и выбивают с нее атомы вещества, из которого изготовлен полый катод. Поступающие в область разряда атомы возбуждаются и испускают свет. Спектр свечения состоит из очень резких и достаточно интенсивных линий. В результате становится возможным изучать тонкие детали в структуре линий, в том числе их сверхтонкую и изотопическую структуры, а также распределение интенсивности в самих компонентах спектральных линий. Если желательно получить структуру спектральных линий какого-либо вещества, не содержащегося в материале катода, то это вещество можно нанести на внутреннюю поверхность полого катода (осаждением из раствора, выпариванием из раствора, электролизом, механическим нанесением смоченного порошка и т. д.). После этого трубка тренируется разрядом для удаления из пробы абсорбированных газов, паров воды, для разложения вещества до металлического состояния, если оно нанесено в виде какой-либо соли, а также для последующего удаления выделившихся при разложении газов.

Разрядная трубка делается разборной, что позволяет легко нанести исследуемые пробы на поверхность полого катода. Трубка припаивается к вакуумной установке, которая должна обеспечивать ее откачку и наполнение чистым инертным газом. Вакуумная установка обычно содержит также систему для циркуляции инертного газа через специальную систему ловушек, при помощи которых газ очищается от выделяющихся во время разряда загрязнений.

В практике изотопного спектрального анализа применяются такие конструкции разрядной трубки, которые позволяют разбирать и собирать трубку в очень короткое время, а также достаточно быстро и

точно устанавливать ее на оптической оси спектрального прибора, используемого для получения спектра. Один из возможных вариантов такой трубки изображен на рис. 69. К металлическому фасонному цилиндру (медь или ковар) (1) припаяна стеклянная трубка (2) в месте их стыка (3). В расширяющейся части цилиндра (1) имеется металлический шлиф (4), который в верхней части имеет углубление и нарезку для ввинчивания сменного полого катода (5). Для герметизации корпус катода имеет конический срез, который при ввинчивании полого катода крепко прижимается к дну углубления в корпусе шлифа и герметизирует стык полого катода со шлифом. Полый катод может охлаждаться водой через трубки (6). Вода, циркулируя внутри шлифа,

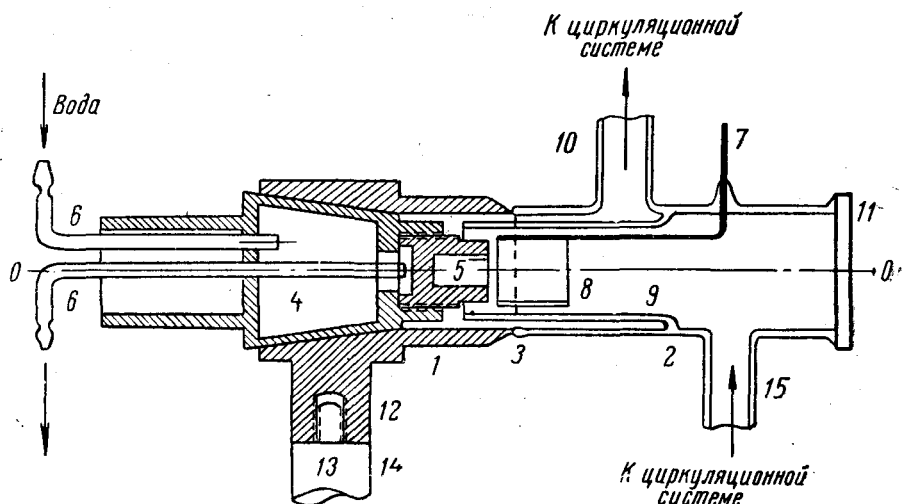


Рис. 69. Разрядная трубка с полым катодом для спектрального анализа

омывает со стороны стыка полый катод и охлаждает его. В трубке (2) имеется ввод (7), на котором укрепляется анод (8). Внутри имеется стеклянная трубка (9), которая позволяет направить поток циркулирующего в трубке инертного газа к полному катоду (5), после чего он проходит между трубками (2) и (9) к патрубку (10) и уходит в циркуляционную систему, где в специальных ловушках очищается от загрязнений. Такая конструкция разрядной трубки существенно уменьшает загрязнение испаряющимся в полости катода веществом окошка (11), через которое производится наблюдение. Цилиндр (1) имеет припаянный отросток (12) с резьбой (13), с помощью которой он крепится на стержень (14), вставляемый в рейтер и укрепляемый на оптической скамье спектральной установки. После этого стеклянные трубки (10) и (15) припаиваются к вакуумной циркуляционной системе. Трубка устанавливается горизонтально, так, чтобы ее ось совпала с оптической осью спектральной установки.

Для смены пробы вынимается шлиф (4), из него вывинчивается полый катод (5), и на его место ввинчивается новый с исследуемой пробой. Использованный полый катод после должной промывки может быть заряжен новой пробой. Полый катод со свежей пробой ввинчивается в шлиф (4) и устанавливается на свое место. После откачки трубка присоединяется специальными кранами к вакуумной циркуляционной системе.

Отрицательный электрод высоковольтного источника напряжения присоединяется к корпусу шлифа (4), на котором для этой цели необходимо предусмотреть специальный зажим (на рисунке не показан). Изображенный на рис. 69 способ монтажа разрядной трубки с полым катодом позволяет получить воспроизводимую установку полого катода после его зарядки новой пробой. Кроме того, описанная конструкция разрядной трубки обеспечивает быструю разборку, сборку и запуск источника света, что важно при проведении спектрального анализа.

При анализе изотопов легких элементов полезно охлаждать катод жидким азотом. В этом случае шлиф (4) конструируется таким обра-

зом, чтобы катод можно было помещать в жидкий азот. Наоборот, в ряде случаев, когда анализируются труднолетучие пробы, необходимо нагревать полый катод. Такое нагревание может быть осуществлено за счет энергии самого разряда. Для этой цели достаточно ухудшить теплоотвод от полого катода, смонтировав его на тонком стержне, укрепленном на шлифе (4).

Техника работы с разрядной трубкой с полым катодом. Для обеспечения работы разрядной трубки с полым катодом необходимо присоединить ее к вакуумной системе. На рис. 70 приведена схема такой вакуумной установки с циркуляционной системой. Обозначения имеют следующий смысл: 1—форвакуумный масляный ротационный насос;

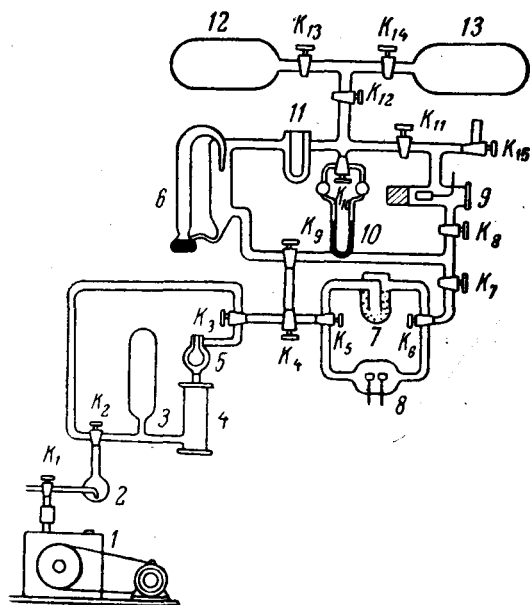


Рис. 70. Схема вакуумной установки

2—ловушка для масла; 3—форвакуумный баллон; 4—диффузионный масляный насос с большой скоростью откачки; 5, 11—ловушки с жидким азотом для вымораживания паров; 6—циркуляционный парортутный насос, работающий при давлении в несколько миллиметров ртутного столба; 7—ловушка с активированным углем для поглощения примесей, выделяющихся в процессе разряда; 8—магниевая ловушка, представляющая собой разрядную трубку с магниевыми электродами и заменяющая угольную ловушку при работе с аргоном; 9—разрядная трубка с полым катодом; 10—масляный манометр; 12 и 13—баллоны с гелием и аргоном; $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7, k_8, k_9, k_{10}$ —двухходовые краны; $k_{11}, k_{12}, k_{13}, k_{14}, k_{15}$ —одноходовые краны. Кран k_{15} соединяет разрядную трубку с атмосферой. Система 1, $k_1, 2, k_2, 3, 4, 5, k_3, k_4$ представляет собой обычную откачку вакуумной установки, назначением которой является обезгаживание всей установки в целом. Система 6, $k_9, k_4, k_5, 7, 8, k_6, k_7, k_8, 9, k_{11}, 11$ —вакуумная циркуляционная система, включающая разрядную трубку и соответствующие ловушки. Система 10, $k_{10}, k_{12}, k_{13}, 12, k_{14}, 13$ предназначена для наполнения циркуляционной системы благородными газами или их смесями.

Методика работы сводится к следующему. После того как в полый катод заложена проба и шлиф с полым катодом установлен в разрядную трубку, производят обезгаживание всей системы. Для этой цели пускают форвакуумный насос и откачивают газ через краны k_1 и k_2 . Кран k_2 должен быть открыт в сторону диффузионного насоса (4). Для откачки всей системы открывают краны k_3 , k_4 , k_5 , k_9 , k_7 , k_6 , k_8 , k_{11} , k_{12} так, чтобы воздух (или газ) удалялся из всей системы форвакуумным насосом. Когда достигнуто форвакуумное разрежение, пускают в ход масляный диффузионный насос (4), а затем парортутный насос (6). При откачке обезгаживают также угольную ловушку (7). Во время откачки кран k_{15} должен быть закрыт. С помощью последовательного поворота крана k_{10} обезгаживают по очереди оба колена масляного манометра (10). Давление может измеряться термпарной лампой, которая впивается в циркуляционную систему.

После тщательной откачки кран k_3 перекрывается, и в систему через кран k_{12} подается рабочий газ до необходимого давления. Циркуляция газа в системе разрядной трубки (9), ловушек (7, 8 и 11) поддерживается насосом (6). Затем в трубке зажигается разряд и после нескольких минут горения регистрируется спектр при помощи спектрального аппарата.

При работе с гелием циркуляция осуществляется через угольную ловушку, охлаждаемую жидким азотом, которая является весьма эффективным поглотителем всяких примесей. Работа с другими инертными газами ведется с калиевой или магниевой ловушкой. Угольная ловушка при этом отключается, так как активированный уголь очень сильно поглощает все инертные газы, кроме гелия. Если необходимо удалить газообразный водород, примесь которого иногда дает себя знать даже при наличии магниевой ловушки, можно дополнительно включить в циркуляционную систему кварцевую трубку с окисью меди и во время работы нагревать ее до темно-красного каления.

Смену пробы в разрядной трубке можно производить при закрытых кранах k_7 , k_8 , k_{11} и открытом кране k_{15} , не нарушая вакуума в системе. После смены пробы откачка разрядной трубки производится через краны k_2 , k_3 , k_4 , k_9 , k_8 . В этом случае откачиваемый газ минует циркуляционную систему, ловушки (7, 8), циркуляционный и диффузионный насосы. По достижении форвакуумного разрежения сначала включается диффузионный насос, а затем циркуляционная система. Для питания разрядной трубки с полым катодом используется выпрямитель с напряжением порядка 1500 в, позволяющий получать токи до 300 ма. Электрическая схема должна давать возможность регулировать силу тока от нуля до максимального значения.

Для работы обычно используются полые катоды длиной 30 мм, диаметром 10 мм, вес пробы 2—5 мг, рабочее давление газа 1—2 мм рт. ст., сила тока порядка 100 ма. Для разных веществ эти параметры могут заметно изменяться. Поэтому при разработке методики анализа наивыгоднейшие условия подбираются экспериментальным путем.

Высокочастотный безэлектродный разряд возбуждения спектра. Для изотопического спектрального анализа газов возбуждение спектра в разрядных трубках может осуществляться с помощью высокочастотного безэлектродного разряда, возбуждаемого переменным высокочастотным электрическим напряжением. Как и для обычного спектрального анализа, в данном случае используются разрядные трубки с внешними электродами и трубка с кольцевым безэлектродным разрядом. Высокочастотный способ возбуждения спектра подробно изложен в § 9 первого раздела.

При использовании высокочастотного разряда в изотопическом спектральном анализе газообразных веществ необходима вакуумная установка для напуска анализируемого газа и составления эталонных газовых смесей. Описание такой вакуумной установки приводится в § 32, где рассмотрен метод изотопного спектрального анализа газообразных смесей водорода и дейтерия.

Электрическая дуга и искра. Для изотопного спектрального анализа тяжелых элементов в качестве источников возбуждения могут быть использованы обычные электрические дуги и искры. Для тяжелых элементов изотопические смещения сравнительно велики — порядка нескольких десятых ангстрема, а ширина линий в электрической дуге

и искре значительно меньше. Вследствие этого изотопическая структура линий тяжелых элементов оказывается разрешенной даже в случае применения дугового или искрового источника света.

Для возбуждения спектра тяжелых элементов может применяться дуга постоянного или переменного тока. Исследуемая смесь изотопов вводится в углубление угольного электрода аналогично тому, как это делается при спектральном анализе руд, порошков и т. д. Верхний угольный электрод затачивается на конус. Проба может также наноситься на поверхность угольного или медного электрода в виде тонкого слоя путем осаждения из раствора. Этот прием используется также при работе с искрой. Электрические параметры остаются такими же, как и в случае обычного спектрального анализа.

Наиболее подходящим источником возбуждения является дуга переменного тока, обеспечивающая высокую чувствительность определений и позволяющая сильно упростить технику выполнения анализов по сравнению с полым катодом и высокочастотным разрядом.

§ 29. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

Изотопный спектральный анализ, использующий компоненты изотопической структуры атомных спектральных линий, предъявляет высокие требования к спектральной аппаратуре, так как расстояния между изотопическими линиями в атомных спектрах только в случае изотопов водорода Н и D достигают около 2 Å, тогда как в остальных случаях они составляют десятые, сотые и еще меньшие доли ангстрема. В случае изотопного молекулярного спектрального анализа изотопическое смещение значительно больше и может достигать десятков ангстрем. Из вышесказанного следует, что для изотопного спектрального анализа по атомным спектрам необходима спектральная аппаратура значительно большей дисперсии и разрешающей силы, нежели для элементного анализа. Тем не менее для случая легких элементов (изотопы водорода, гелия, лития), а также для тяжелых элементов (например, изотопы урана) изотопный спектральный анализ может проводиться с помощью призмных и дифракционных приборов, применяемых в элементном спектральном анализе. В случае молекулярного изотопного анализа спектральные приборы в целом ряде случаев могут обладать сравнительно умеренной дисперсией и разрешающей силой.

Критерием для выбора спектрального прибора при изотопном спектральном анализе является достаточно полное разделение двух изотопических линий, когда их контуры в широком интервале концентраций (примерно от 1 до 99%) не испытывают взаимного наложения. В случае фотографического и фотоэлектрического метода это условие выполняется, если расстояние между сравниваемыми спектральными линиями Δl доходит до 0,15 мм. Отсюда, зная изотопическое смещение между этими линиями $\Delta\lambda$ в ангстремах, легко найти линейную дисперсию спектрального прибора $D = \frac{\Delta\lambda}{\Delta l}$, при которой достигается упомянутое разрешение двух изотопических линий. Поскольку величины $\Delta\lambda$ обычно малы, то требования к дисперсии получаются довольно высокие.

Спектрографы. Из призмных приборов для изотопного спектрального анализа в видимой области спектра при работе с атомными спектрами применим серийный трехпризмный спектрограф ИСП-51 с автоколлимационной камерой УФ-85, имеющей фокусное расстоя-

ние 1300 м.м. Этот прибор удовлетворительно разрешает изотопическую структуру некоторых линий урана. Он вполне применим также для изотопного спектрального анализа водорода.

Для изотопного анализа по молекулярным спектрам могут использоваться как стеклянный спектрограф ИСП-51 с камерами УФ-84 и УФ-85 (фокусное расстояние 800 и 1300 м.м.), так и кварцевые спектрографы ИСП-28, КСА-1. Изотопическое смещение полос и линий в молекулярных спектрах достаточно велико; поэтому вышеуказанные приборы обычно хорошо их разрешают. Для изотопного спектрального анализа по инфракрасным колебательно-вращательным спектрам применимы инфракрасные спектрометры ИКС-12, ИКС-14, которые дают необходимое разрешение изотопических структур. Наиболее эффективно, разумеется, применение двухлучевых приборов, которые позволяют получать относительные интенсивности полос поглощения, тогда как однолучевые приборы для получения результатов требуют дополнительной специальной обработки, значительно увеличивающей время эксперимента.

Для изотопного спектрального анализа по эмиссионным и молекулярным спектрам могут использоваться также дифракционные спектрографы, которые удобны тем, что имеют постоянную дисперсию, не зависящую от длины волны света. Из отечественных дифракционных спектрографов для этой цели могут быть рекомендованы спектрографы ДФС-8, ДФС-9, ДФС-13, ДФС-14.

Спектрограф ДФС-8 представляет собой дифракционный спектральный прибор, выпускаемый в двух вариантах с двумя плоскими решетками 600 и 1200 *штрихов/мм* размером 120×60 мм. Фокусное расстояние зеркального объектива 2,6 м, относительное отверстие 1:35. Линейная дисперсия в первом порядке для первой решетки 6,0 А/мм, для второй — 3,0 А/мм, теоретическая разрешающая сила равна соответственно 72 000 и 144 000. Рабочий диапазон спектра 2000—10 000 А.

Спектрограф ДФС-9 имеет вогнутую решетку 1200 *штрихов/мм* с радиусом кривизны 2 м, размером 80×60 мм. Линейная дисперсия в первом порядке равна 4 А/мм, разрешающая сила 96 000, относительное отверстие достигает 1:30. Рабочий диапазон спектра 2000—10 000 А.

Дифракционный спектрограф ДФС-13 снабжен плоской отражательной решеткой размером 120×60 мм. Он рассчитан на применение двух решеток: 600 или 1200 *штрихов/мм*. Фокусное расстояние зеркального объектива 4 м. Линейная дисперсия в первом порядке для первой решетки 4 А/мм, для второй 2 А/мм, соответственно разрешающая сила составляет 72 000 и 144 000. Относительное отверстие прибора равно 1:42. Прибор предназначен для работы в области спектра от 2000 до 10 000 А.

Светосильный спектрометр ДФС-14 представляет собой дифракционный спектрограф с двумя плоскими отражательными решетками 600 и 1200 *штрихов/мм* размером 150×140 мм и предназначен для области спектра 2000—10 000 А. Фокусное расстояние зеркального объектива 1,2 м; относительное отверстие в первом и втором случае 1:7 и 1:10. Решетки могут работать как в первом, так и во втором порядке; линейная дисперсия для первой решетки 14 и 7 А/мм, для второй 7 и 3,5 А/мм. Разрешающая сила соответственно для первой решетки равна 90 000 и 180 000, для второй — 180 000 и 360 000. Помимо большой разрешающей силы этот прибор обладает еще двумя существенными преимуществами, а именно, он имеет большую светосилу и фотоэлектрическую систему регистрации спектра. Приемниками излучения служат фотоумножители ФЭУ-17, ФЭУ-19, ФЭУ-22, которые ограничивают рабочий диапазон спектра областью 3100—6700 А. Отмеченные преимущества спектрометра ДФС-14 позволяют считать этот прибор наиболее подходящим для целей изотопного спектрального анализа.

Следует отметить, что при использовании спектральных приборов с дифракционными решетками следует тщательно проверять наличие возможных помех со стороны «духов» Роуланда при измерении относительной интенсивности сильно различающихся по яркости изотопических линий.

Интерферометр Фабри — Перо. Для того чтобы охватить большую область периодической системы элементов изотопным спектральным

анализом, необходимо использовать спектрометры высокой разрешающей силы. К числу их относятся интерферометр Фабри—Перо, пластинка Люммера—Герке и ступенчатая решетка (эшелон Майкельсона). В настоящее время применяется только интерферометр Фабри—Перо, который часто называют эталоном Фабри—Перо, так как используют этот интерферометр с постоянной разностью хода. Для изотопного спектрального анализа чаще используют интерферометр Фабри—Перо с переменной разностью хода, так как это более удобно для работы.

Интерферометр Фабри—Перо представляет собой систему двух полупрозрачных зеркал, разделенных плоскопараллельным промежутком, который может быть воздушным, стеклянным или кварцевым. В практике изотопного спектрального анализа чаще всего используют воздушный промежуток. Схема этого интерферометра приведена на рис. 71. Здесь P_1 и P_2 —

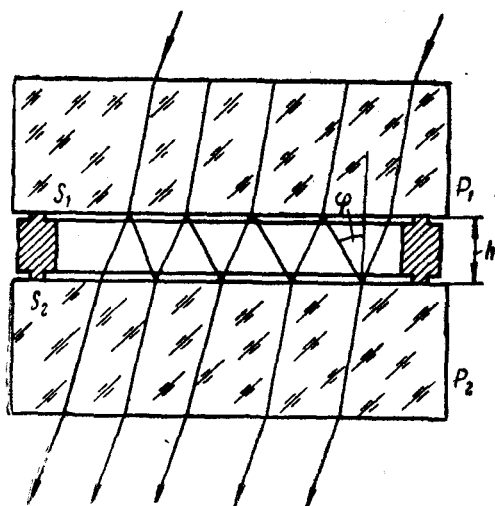


Рис. 71. Схема интерферометра Фабри—Перо

стеклянные или кварцевые пластинки, у которых поверхности S_1 и S_2 , обращенные друг к другу, отполированы с очень большой тщательностью (до $1/30$ — $1/50$ длины световой волны). На эти поверхности наносятся зеркальные слои с коэффициентом отражения порядка 90—95%. Поглощение в слоях должно быть возможно меньшим, так, чтобы сумма коэффициентов пропускания и отражения каждого зеркала была близка к единице.

Из металлических зеркал лучше всего в видимой области спектра этому условию удовлетворяют серебряные зеркала, получаемые путем испарения в вакууме. В первое время после испарения такие зеркала при коэффициенте отражения около 90% дают пропускание порядка 6—7%. Однако эти качества зеркал быстро ухудшаются; покрытие зеркал следует периодически обновлять. Для ультрафиолетовой области спектра хорошие результаты дает алюминий. Однако наилучшим решением вопроса являются многослойные диэлектрические зеркала, коэффициент полезного действия которых (сумма коэффициентов отражения и пропускания) даже при коэффициенте отражения около 96—98% достигает 99,5%. Это дает возможность получения очень большой светосилы у интерферометров Фабри—Перо при высокой контрастности и разрешающей силе.

Поверхности S_1 и S_2 находятся на расстоянии h , которое задается эталонными инварными или кварцевыми кольцами с тремя выступами с каждой стороны кольца. Эти выступы точно пришлифованы на заданный размер с отклонением в десятки доли микрона. Точная юстировка (установка на параллельность) плоскостей S_1 и S_2 осуществляется нажимом на пластинки P_1 и P_2 специальными винтами (которые не показаны на рис. 71). Эти винты оказывают давление через специальные упоры в точках, расположенных против выступов. Осто-

можно закручивая или отпуская винты, можно достаточно точно установить параллельность зеркальных поверхностей S_1 и S_2 , что проверяется по интерференционной картине.

Образование изображения для данной спектральной линии λ определяется толщиной слоя h , углом падения φ и скачками фаз на зеркалах δ и δ' по формуле

$$2h \cos \varphi = k\lambda - \frac{\delta + \delta'}{2\pi} \lambda, \quad (7.1)$$

где k — порядок интерференции. Отсюда дифференцированием можно получить выражение для угловой дисперсии:

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = - \frac{1}{\lambda \operatorname{tg} \varphi}. \quad (7.2)$$

Если угловую дисперсию помножить на фокусное расстояние объектива f , проектирующего интерференционную картину, и заменить $\operatorname{tg} \varphi$ через отношение радиуса кольца к фокусному расстоянию, то получим выражение для линейной дисперсии (по абсолютной величине):

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{f^2}{r\lambda}. \quad (7.3)$$

Разрешающая сила интерферометра Фабри—Перо выражается формулой

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda} = kN_e, \quad (7.4)$$

где $\delta\lambda$ — предел разрешения, N_e — эффективное число интерферирующих лучей, определяемое выражением

$$N_e = \frac{2,98\sqrt{r_e}}{1 - r_e}.$$

Здесь r_e — коэффициент отражения зеркал интерферометра. Для $r_e = 90\%$ $N_e = 28,3$. Если при этом $h = 1$ см, $\lambda = 5000$ Å, то $R = 1\,100\,000$, т. е. примерно в пять раз больше, чем у спектрографа с большой дифракционной решеткой. Увеличивая h , можно получить еще большие разрешающие силы, откуда видны огромные возможности применения интерферометра Фабри—Перо для измерения изотопических смещений и проведения изотопного спектрального анализа.

Наряду с большой разрешающей силой интерферометр Фабри—Перо обладает и большой дисперсией. Так, при фокусном расстоянии проектирующего объектива 1000 мм линейная дисперсия вблизи центра интерференционной картины ($r = 10$ мм) для $\lambda = 5000$ Å равна 0,05 Å/мм, что практически недостижимо как с призмными, так и дифракционными приборами.

Методы работы с интерферометром Фабри — Перо. Особенностью работы с интерферометром Фабри—Перо является то, что он требует дополнительной, сравнительно грубой монохроматизации света, которая может быть осуществлена либо призмным, либо дифракционным спектрографом. В большинстве случаев для этой цели пригоден спектрограф ИСП-51. Для ультрафиолетовой области спектра может быть применен спектрограф ИСП-28. Возможно также применение спектрографа КСА-1. Однако гораздо лучше подходят для этой цели дифракционные спектрографы, которые охватывают и видимую и

ультрафиолетовую части спектра. Кроме этого, они обладают равномерной дисперсией и дают прямое изображение спектральных линий. Для сочетания с интерферометром Фабри—Перо подходят спектрографы ДФС-8 и ДФС-13.

На рис. 72 приведены схемы внешней и внутренней установки интерферометра при скрещивании его с призматическим спектрографом. В случае внешней установки интерферометр располагается перед щелью спектрографа. Свет от источника (1) направляется конденсором (2) в виде параллельного пучка на интерферометр (4). Далее интерференционная картина проектируется ахроматическим объективом (5) на щель (3). В главной фокальной плоскости спектрографа получаются спектральные линии, разбитые по высоте на отдельные полосы интерференции. Преимуществом внеш-

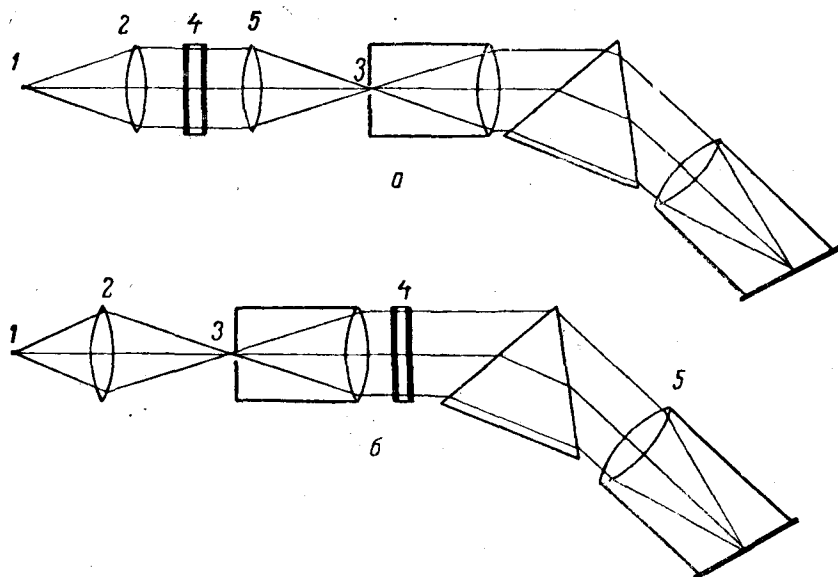


Рис. 72. Схема установки интерферометра Фабри—Перо: а — внешняя установка; б — внутренняя установка

ней установки является то, что в ней остается неизменной оптическая схема спектрографа. Кроме того, проще устраняются вторичные интерференционные картины, возникающие на входных и выходных стеклянных поверхностях при отражении. Однако внешняя установка требует доброкачественного объектива для изображения полос интерференции на щели.

В случае внутренней установки интерферометр располагается внутри оптической системы спектрографа между объективом коллиматора и призмой. Свет от источника (1) направляется конденсором (2) на щель (3). После коллиматора параллельный пучок падает на интерферометр (4). Интерференционная картина получается в главной фокальной плоскости объектива (5) камеры спектрографа. Этот объектив служит в данной установке проектирующим объективом, фокусное расстояние которого входит в формулу (7.3) линейной дисперсии. Основным преимуществом внутренней установки является то, что при ее осуществлении не требуется дополнительного высококачественного объектива. Однако установка интерферометра внутри спектрографа вносит дополнительную aberrацию и дает трудно устранимые вторичные изображения при отражении на поверхностях.

Более подробные сведения о теории и методах работы с интерферометром Фабри—Перо можно найти в специальных руководствах.

Фотографическая и фотоэлектрическая регистрация. Как и в обычном спектральном анализе, в случае изотопного спектрального анализа применимы как фотографическая, так и фотоэлектрическая регистрация спектра. Процесс фотографирования ничем не отличается от тех процессов, которые имеют место при эмиссионном элементном

спектральном анализе. После съемки спектра и соответствующих процессов проявления и сушки следует процесс фотометрирования на микрофотометре с целью нахождения разности почернений в компонентах изотопической структуры и определения концентрации по соответствующим кривым. Точность анализа при этом в основном лимитируется точностью фотографической фотометрии. Значительно большие преимущества дает фотоэлектрическая регистрация спектра с помощью фотоэлементов и фотоумножителей с последующим усилением и регистрацией интенсивностей на обычной бумаге с помощью самописца (обычно применяется электронный самопишущий потенциометр ЭПП-09). В качестве фотоумножителей могут быть использованы ФЭУ-17, ФЭУ-18, ФЭУ-19, ФЭУ-22, ФЭУ-27, Р-3, Р-5 и т. д. Для красной и близкой инфракрасной областей спектра применяются фотоумножители ФЭУ-22. Для сине-зеленой области спектра применимы фотоумножители ФЭУ-17, ФЭУ-18, ФЭУ-19, Р-3, Р-5; фотоумножители ФЭУ-18 и Р-3 рассчитаны на работу в ультрафиолетовой области спектра.

Промышленность в настоящее время выпускает дифракционный спектрограф ДФС-14 с фотоэлектрической приставкой. Этот прибор позволяет работать как в видимой, так и в ультрафиолетовой области, а также в близкой инфракрасной области (до 10 000 Å). ДФС-14 позволяет регистрировать изотопическую структуру спектров легких изотопов (водорода), а также спектров тяжелых изотопов (уран и др.).

Для исследования элементов с более узкой изотопической структурой линий спектрограф необходимо сочетать с интерферометром Фабри — Перо. Для этой цели вполне пригодны обе схемы установки, приведенные на рис. 72. В этом случае фотокамера отсоединяется и на ее место ставится фотоэлектрическая приставка. Для записи интерференционной картины необходимо перемещать приставку перед щелью спектрографа, либо поворачивать интерферометр Фабри — Перо вокруг горизонтальной оси, либо, при неподвижном интерферометре, изменять разность хода интерферирующих лучей. Последнее осуществляется следующим образом. Интерферометр помещают в герметическую камеру, в которой меняют давление воздуха (или другого газа). Вследствие этого меняется показатель преломления воздуха, что приводит к изменению разности хода лучей и смещению интерференционной картины. Наиболее целесообразно использовать центральную часть интерференционной картины, так как при этом достигаются максимальная светосила, разрешающая сила и дисперсия.

МЕТОДЫ ИЗОТОПНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

§ 30. ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Для исследования изотопного состава природных элементов при помощи спектрального метода ранее всего были использованы молекулярные спектры. В 1927—1929 гг. при помощи молекулярных спектров были открыты тяжелые изотопы углерода (C^{17}), азота (N^{15}) и кислорода (O^{17} и O^{18}), которые не удалось обнаружить в то время масс-спектрометрическим методом. На основе молекулярных спектров были получены также первые данные о распространенности этих изотопов в природных условиях. В 1931 г. в естественном талли по сверхтонкой структуре некоторых спектральных линий были найдены два изотопа Tl^{203} и Tl^{205} . Годом позже спектроскопическим методом по структуре ряда дуговых и искровых линий свинца был открыт его четвертый изотоп Pb^{204} , который не был отмечен первыми масс-спектрометрическими исследованиями. По интенсивности компонент была оценена 1%-ная концентрация этого изотопа в естественном свинце, что достаточно хорошо соответствует принятой в настоящее время величине.

В 1932 г. при помощи спектрального метода был открыт дейтерий. По отношению интенсивностей изотопических линий трех членов серии Бальмера была установлена распространенность тяжелого водорода в естественных условиях. Следует отметить также, что четыре основных изотопа платины (Pt^{194} , Pt^{195} , Pt^{196} , Pt^{198}) были обнаружены при помощи спектрального метода. На основе измерения интенсивности компонент сверхтонкой и изотопической структуры ряда линий была найдена относительная распространенность этих изотопов в платине, что в дальнейшем было подтверждено масс-спектрометрическими измерениями.

Велись исследования изотопного состава свинца различного происхождения. Спектроскопическим путем было установлено, что изотопные составы уранового и ториевого свинца существенно различаются. Оказалось, что в спектре свинца, полученного из урановой руды, наиболее яркой составляющей изотопической структуры линий является компонента изотопа Pb^{206} , что соответствует конечному продукту радиоактивного распада урана. Точно так же наиболее яркой составляющей в спектре свинца, полученного из ториевой руды, является компонента изотопа Pb^{208} , который образуется в результате радиоактивных превращений ториевого ряда.

Метод спектрального количественного анализа изотопного состава с успехом был использован в некоторых случаях для контроля про-

цесса обогащения и для определения степени обогащения при разделении изотопов. Еще в 1932 г. этот метод применялся для изотопного анализа обогащенного водорода и неона. Газообразный водород поступал в разрядную трубку и в ней возбуждался при помощи высоковольтного трансформатора. В качестве спектрального прибора применялся шестиметровый дифракционный спектрограф с дисперсией во втором порядке 1,3 Å/мм. Обогащение неона изотопом Ne²² устанавливалось по отношению интенсивности компонент изотопов Ne²² и Ne²⁰. В качестве источника возбуждения служила гейсслерова разрядная трубка. Для расщепления компонент изотопической структуры был использован интерферометр Фабри—Перо, скрещенный с призматическим спектрографом. Точно такой же метод был использован и для изотопного анализа обогащенного аргона. Для получения более узких линий трубка Гейсслера охлаждалась жидким воздухом. Спектральный метод был применен также при изотопном анализе рубидия и таллия, разделенных при помощи электромагнитного метода. Для возбуждения спектров рубидия и таллия служила разрядная трубка с полым катодом, охлаждаемая жидким воздухом. Разрешение изотопической и сверхтонкой структуры спектральных линий осуществлялось при помощи интерферометра Фабри—Перо, скрещенного в обоих случаях с трехпризменным спектрографом. В случае рубидия проба весом в 0,05 мг оказалась вполне достаточной для получения сверхтонкой структуры резонансных линий.

Применение спектрального анализа в первый период хотя и сыграло важную роль для исследования изотопного состава природных элементов и некоторых обогащенных продуктов, но не имело еще промышленного характера. После второй мировой войны спектральный метод был использован для изотопного анализа тяжелой воды, газообразных смесей водорода с дейтерием, разделенных и обогащенных изотопов лития и урана. Ниже будут рассмотрены методы спектрального анализа для указанных объектов, имеющих важное значение для проблемы использования атомной энергии.

§ 31. МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Основы метода. Наиболее надежен метод изотопного спектрального анализа по аналитической кривой, построенной при помощи специально приготовленных эталонов с известными концентрациями анализируемых изотопов. В общем случае, когда используемые линии в источнике света испытывают самопоглощение, аналитическую кривую в некотором ограниченном интервале концентраций можно принять за прямую. Каждый такой участок можно представить формулой

$$\lg \frac{I_1}{I_2} = b \lg \frac{C_1}{C_2} + \lg a. \quad (8.1)$$

Здесь b характеризует наклон, а величина $\lg a$ — смещение прямой. Если самопоглощение отсутствует, то в случае надежно разрешенных изотопических линий или при достаточно полном учете взаимного наложения и фона в спектре величина $b=1$ и аналитическая кривая будет представлять собой прямую с наклоном в 45°. Поскольку для изотопов тяжелых элементов $\lg a=0$, то аналитическая прямая для таких изотопов пройдет через начало координат при концентрациях $C_1=C_2=50\%$. Графическая зависимость в этом случае может быть

построена в координатах $\frac{I_1}{I_2}$, $\frac{C_1}{C_2}$, и соответствующая аналитическая прямая будет выражаться соотношением

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{C_1}{C_2}. \quad (8.2)$$

Для построения аналитической прямой необходимо определить, как это следует из формул (8.1) и (8.2), либо величину $\lg \frac{I_1}{I_2}$, либо непосредственно отношение $\frac{I_1}{I_2}$ для двух изотопических линий в спектрах эталонов с различными концентрациями изотопов. Неизвестная концентрация находится при помощи аналитической прямой по измеренной величине $\lg \frac{I_1}{I_2}$ или $\frac{I_1}{I_2}$ для тех же самых изотопических линий в спектре анализируемой пробы. Переход от приведенной концентрации $\frac{C_1}{C_2}$ к процентной концентрации, отнесенной к сумме двух изотопов, осуществляется по формуле

$$C_1 = \frac{100 \frac{C_1}{C_2}}{1 + \frac{C_1}{C_2}}. \quad (8.3)$$

Для измерения величины $\lg I_1/I_2$ (или I_1/I_2) можно использовать либо фотографический, либо фотоэлектрический методы, описанные в главе 4. В случае изотопного спектрального анализа часто приходится сравнивать линии, сильно отличающиеся по интенсивности. Поэтому при работе фотографическим методом иногда выгодно вместо плотности почернения использовать преобразованные функции W или P . В фотоэлектрических установках для изотопного спектрального анализа применяются как способ накопления заряда на конденсаторах, так и способ сканирования линий.

Если изотопические линии взаимно перекрываются или около них имеется фон, то в измеренные величины $\lg \frac{I_1}{I_2}$ (или $\frac{I_1}{I_2}$) необходимо внести поправки. Критерием правильного учета фона и наложения является спрямление после внесения необходимых поправок аналитических кривых, построенных по линиям, не испытывающим самопоглощения. Один из часто применяемых способов определения наложения и фона — способ полусуммы. Он состоит в том, что измеряются интенсивности справа и слева от изотопических линий, а также в минимуме между ними. Величина интенсивности, характеризующая наложение и фон в том месте, где находится данная линия, определяется по формуле

$$I_{н+ф} = \frac{I_1 + I_2}{2}, \quad (8.4)$$

где I_1 — фон в спектре около линии, I_2 — фон и взаимное наложение двух изотопических линий. Далее величина $I_{н+ф}$ вычитается из величины интенсивности линии I_d , измеренной фотографическим или фотоэлектрическим методом.

Анализ многоизотопных проб. Спектроскопический метод дает возможность непосредственно получать приведенные относительные концентрации двух изотопов. В случае многоизотопных проб эти значения могут быть пересчитаны в обычные процентные концентрации, отнесенные к сумме всех изотопов.

Если вес каждого изотопа в смеси обозначить через P_1, P_2, P_3, P_4 , то приведенные относительные концентрации, а также процентные концентрации, отнесенные к сумме всех изотопов, будут выражаться следующим образом:

$$C'_1 = \frac{P_1}{P_4}, C'_2 = \frac{P_2}{P_4}, C'_3 = \frac{P_3}{P_4}, \quad (8.5)$$

$$C_1 = \frac{P_1 \cdot 100}{P_1 + P_2 + P_3 + P_4}, C_2 = \frac{P_2 \cdot 100}{P_1 + P_2 + P_3 + P_4}, \quad (8.6)$$

$$C_3 = \frac{P_3 \cdot 100}{P_1 + P_2 + P_3 + P_4}, C_4 = \frac{P_4 \cdot 100}{P_1 + P_2 + P_3 + P_4}.$$

Связь между приведенными концентрациями C'_1, C'_2, C'_3 и концентрациями C_1, C_2, C_3, C_4 , отнесенными к сумме четырех изотопов, имеет вид:

$$C'_1 = \frac{C_1}{C_4}, C'_2 = \frac{C_2}{C_4}, C'_3 = \frac{C_3}{C_4}. \quad (8.7)$$

Если к этим трем уравнениям добавить четвертое:

$$C_1 + C_2 + C_3 + C_4 = 100, \quad (8.8)$$

то, решив систему этих уравнений, можно получить выражение для перехода от приведенных концентраций к обычным:

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{100 \cdot C'_1}{C'_1 + C'_2 + C'_3 + 1}, C_2 = \frac{100 \cdot C'_2}{C'_1 + C'_2 + C'_3 + 1}, \\ C_3 &= \frac{100 \cdot C'_3}{C'_1 + C'_2 + C'_3 + 1}, C_4 = \frac{100 \cdot C'_4}{C'_1 + C'_2 + C'_3 + 1}. \end{aligned} \quad (8.9)$$

Следовательно, для того чтобы найти в случае многоизотопной смеси процентное содержание, отнесенное к сумме всех изотопов, необходимо знать приведенные концентрации. Эти значения для всех изотопов могут быть установлены при помощи измерения относительных интенсивностей двух соответствующих изотопных линий.

§ 32. ИЗОТОПНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГАЗООБРАЗНЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА И ДЕЙТЕРИЯ

Исходя из практической целесообразности, рассматриваемую задачу следует разделить на изотопный анализ водорода, изотопный анализ дейтерия и изотопный анализ трития. В каждом из этих случаев требуется определять содержание одного из этих изотопов в смеси с другими изотопами. В случае спектрального анализа задачи по своему экспериментальному решению аналогичны, однако некоторые особенности, возникающие при выборе спектрального прибора при анализе двух- и трехкомпонентных проб, следует отметить.

Выбор спектральной линии и спектрального прибора. Наиболее подходящей линией для изотопного анализа смесей водорода, дейтерия и трития является первая линия серии Бальмера H_α 6562,79 Å, ко-

торая превосходит по интенсивности линию $H\beta$ в несколько раз и расположена в области, где отсутствует молекулярный спектр. На рис. 73 дана схема переходов и изотопическая структура линии $H\alpha$ для трех изотопов. Изотопическое смещение между компонентами изотопов H и D равно $1,8 \text{ \AA}$. Отсюда для надежного разрешения их необходим прибор с линейной дисперсией в 12 \AA/мм . Из величины изотопического смещения видно, что для анализа двухизотопных проб D_2+T_2

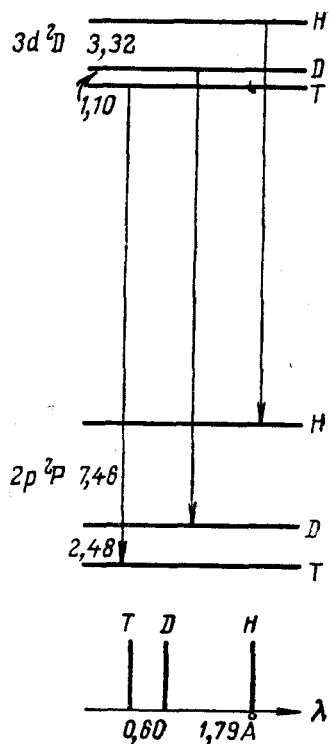


Рис. 73. Схема переходов и изотопическая структура линии $H\alpha$

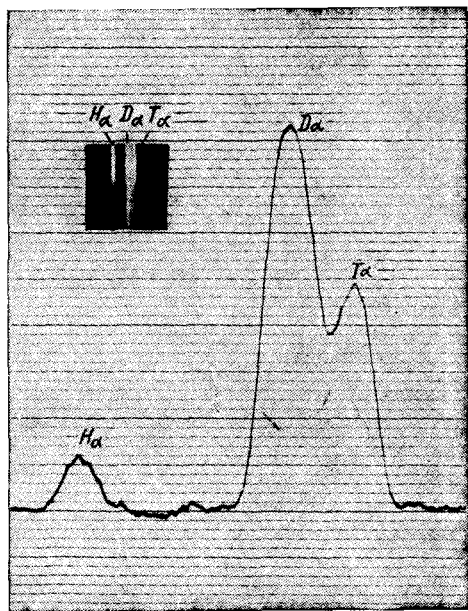


Рис. 74. Изотопическая структура линии $H\alpha$ трехкомпонентной пробы

и трехизотопных проб $H_2+D_2+T_2$ необходим прибор с линейной дисперсией в три раза большей, чем для анализа проб с изотопами H_2+D_2 .

На рис. 74 представлена микрофотограмма и тут же дана фотография линии $H\alpha$ трехизотопной пробы, полученная при помощи трехпризменного стеклянного спектрографа ИСП-51 с автоколлимационной камерой УФ-85 ($f=1300 \text{ мм}$). Дисперсия этого прибора в области 6500 \AA равна приблизительно $9,5 \text{ \AA/мм}$. Из микрофотограммы видно, что линии $H\alpha$ и $D\alpha$ полностью разрешены, а контуры линий $D\alpha$ и $T\alpha$ частично перекрываются. Следовательно, спектрограф ИСП-51 вполне пригоден для анализа смесей H_2+D_2 и H_2+T_2 . Если же в пробе присутствуют изотопы дейтерия и трития, то для надежного разрешения изотопических линий следует использовать прибор с линейной дисперсией 4 \AA/мм . Для этих целей может быть рекомендован дифракционный спектрограф ДФС-8 с плоской решеткой 1200 штрихов/мм и с дисперсией в первом порядке 3 \AA/мм . Подобными же данными в отношении дисперсии должны обладать спектральные приборы, которые предназначаются для фотоэлектрической регистрации интенсивности изотопических спектральных линий.

Источник света. В качестве источника света используется кварце-

вая безэлектродная разрядная трубка с капилляром длиной в 50 мм, диаметром 1—2 мм. В процессе разряда трубка должна охлаждаться либо холодной водой, либо струей воздуха. Свечение возбуждается от специального высокочастотного генератора мощностью примерно 500 вт, частотой 10—100 Мгц. Для работы могут применяться как замкнутые, так и проточные трубки. Замкнутые трубки должны тщательно обезгаживаться при сильном нагреве и хорошо тренироваться разрядом, чтобы полностью удалить адсорбированные водород и пары воды из стенок. Выгоднее поэтому работать с проточными трубками, однако это приводит к большому расходу газа.

Вакуумная установка. Для откачки и тренировки разрядной трубки, а также для наполнения ее эталонной или анализируемой газо-

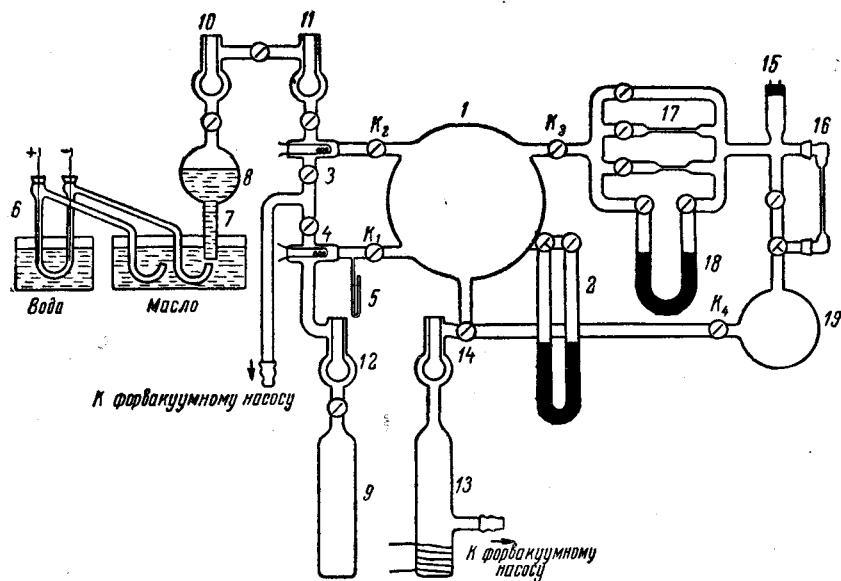


Рис. 75. Схема вакуумной установки для составления эталонов и анализа газообразных смесей

образной смесью используется специальная вакуумная система. На рис. 75 представлена схема вакуумной установки, которая предназначена также для приготовления эталонных смесей водорода и дейтерия по принципу парциальных давлений при постоянном объеме. Основными элементами этой установки являются: смеситель (1) с большим U-образным масляным манометром (2), две палладиевые трубки (3, 4) для очистки водорода и дейтерия, ртутный U-образный манометр (5) для измерения давления водорода, электролизер (6, 7, 8) для получения дейтерия из тяжелой воды, баллон с водородом (9), ловушки с жидким азотом (10, 11, 12) для улавливания паров воды, диффузионный насос (13) с ловушкой (14), балластный баллон емкостью 2 л (19), капиллярные трубки (17) для регулирования скорости потока, ртутный манометр (18), термпарная лампа (15) и кварцевая разрядная трубка (16). Смесительный баллон (1) этой установки используется также и для приема анализируемых газообразных проб, которые заранее отбираются в специальные эвакуированные баллоны и присоединяются к ловушке (12).

Для проведения анализа газообразная проба из смесительного баллона впускается при помощи крана K_3 в разрядную трубку. При

работе в потоке скорость протекания газа регулируется кранами K_3, K_4 и капиллярами (17), а перепад давления контролируется ртутным манометром (18). Давление в разрядной трубке измеряется термоманометром с лампой (15).

Составление эталонов. Газообразный дейтерий, получаемый в результате электролиза тяжелой воды, собирается в газонакопителе (8). Затем он последовательно проходит две ловушки (10, 11) и поступает через палладиевую трубку (3) в откачанный и обезгаженный смеситель, где давление газа измеряется манометром (2) с катетометрическим отсчетом. Водород из баллона (9) поступает через ловушку (12) и палладиевую трубку (4) в пространство перед краном K_1 , где давление газа измеряется ртутным манометром (5). Впуск водорода в смеситель производится несколькими порциями до нужного суммарного давления. После необходимой выдержки газовая смесь впускается в разрядную трубку (16) для анализа. Точность изготовления эталонов зависит от чистоты исходных газов и точности измерения парциальных давлений в смесителе.

Если парциальные давления водорода и дейтерия обозначить через p_H и p_D , то атомную концентрацию водорода и дейтерия в смеси можно выразить следующим образом:

$$C_H = \frac{p_H}{p_H + p_D} 100, \quad C_D = 100 - C_H.$$

Измеряя давления p_H и p_D в смесителе при помощи масляного манометра длиной в 1000 мм с катетометрическим отсчетом до 0,1 мм по нониусу, удается получать эталонные смеси с относительной погрешностью, в несколько раз меньшей, чем погрешность изотопного спектрального анализа.

Аналитическая кривая. На рис. 76 представлены аналитические кривые, построенные фотографическим методом по эталонным смесям $H_2 + D_2$, которые возбуждались в замкнутой трубке при давлении 0,4 мм рт. ст. По оси ординат отложены значения $\lg \frac{I_H}{I_D}$, по оси абсцисс $\lg \frac{C_H}{C_D}$. Для перехода от приведенных концентраций $\frac{C_H}{C_D}$ к обычным атомным концентрациям C_H на оси ординат можно нанести дополнительную шкалу C_H в процентах или составить вспомогательную таблицу по формуле

$$C_H = \frac{\frac{C_H}{C_D} \cdot 100}{1 + \frac{C_H}{C_D}}.$$

Кривые 1, 2, 3 охватывают соответственно интервалы концентраций 3,5—25, 25—75, 75—97%. Для построения кривых 1 и 3 использованы две ступеньки ослабителя с пропускаемостью в 100 и 11,8%.

Если совместить три участка аналитической кривой, то в большом интервале концентраций она будет представлять прямую линию, проходящую под углом $44,6^\circ$ к оси концентраций, смещенную вниз от начала координат на отрезок $\lg \frac{I_H}{I_D} = -0,055$. Это смещение показывает, что при $C_H = C_D = 50\%$ интенсивность линий H_α и D_α не одинакова, т. е. при равном числе молекул H_2 и D_2 в разрядной трубке

интенсивность линии водорода составляет 0,88 от интенсивности линии дейтерия. Смещение аналитической прямой и ее ход объясняются различием физических свойств изотопов и наличием фона в спектре. В случае проточной системы положение аналитической прямой может изменяться также и за счет разделения изотопов в капиллярах, регулирующих скорость потока.

Опыты показывают, что отношение интенсивностей изотопических линий зависит от давления в разрядной трубке и от скорости потока. При этом оказывается можно подобрать такие условия, при которых

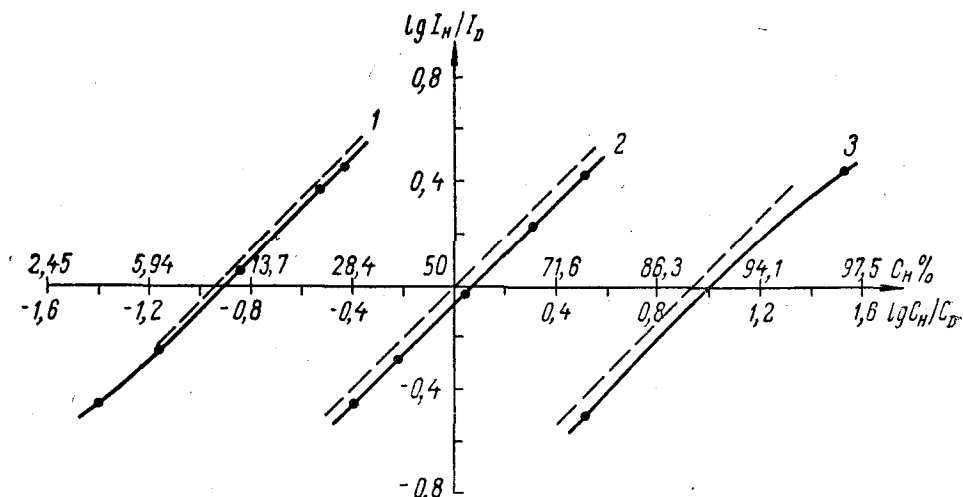


Рис. 76. Аналитические кривые для анализа дейтерия

множитель в формуле (6.5) в некотором интервале концентраций будет близок к единице, т. е. будет соблюдаться простое равенство между величинами $\frac{I_H}{I_D}$ и $\frac{C_H}{C_D}$. В этом случае можно воспользоваться безэталонным методом. Однако для установления этой возможности необходимы предварительные исследования с эталонными смесями.

§ 33. ИЗОТОПНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

Как известно, тяжелый водород был открыт при помощи спектроскопического метода в предварительно обогащенных пробах воды. В дальнейшем были разработаны эффективные методы обогащения, позволившие получать тяжелую воду. В связи с этим встала задача определения изотопного состава тяжелой воды после ее обогащения. Был разработан ряд методов такого определения. Одним из них является изотопный спектральный анализ, который дает возможность количественно определять примеси тяжелой воды в обычной, а также примеси обычной воды в тяжелой.

Экспериментальная техника и методика остаются в случае изотопного спектрального анализа воды такими же, как и при спектральном анализе газообразных смесей водорода. Разница сводится к использованию парообразных проб вместо газа для получения атомного спектра в виде серии Бальмера.

Установка для проведения анализа. Наиболее подходящей и в данном случае является линия H_α . Спектральным прибором может слу-

жить любой дифракционный или призмный прибор с дисперсией менее 12 Å/мм. Для возбуждения спектра используется безэлектродный разряд в парах воды, питаемый высокочастотным генератором мощностью 500 вт, с частотой примерно 10—100 Мгц. На рис. 77 дана

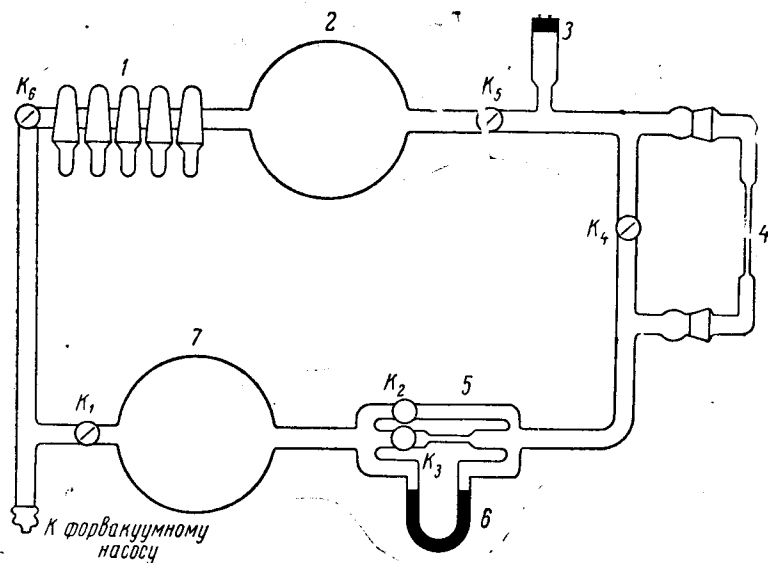


Рис. 77. Схема вакуумной установки для анализа тяжелой воды

схема вакуумной установки, позволяющая создавать поток паров воды через разрядную трубку. Установка состоит из пробирок с анализируемыми пробами (1), испарителя (2), манометрической термодатной лампы (3), кварцевой разрядной трубки (4) со шлифами, капиллярной трубки (5) для регулировки потока, ртутного манометра (6) для контроля потока, балластного баллона (7) и форвакуумного насоса.

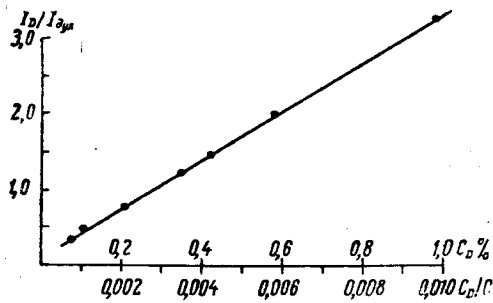


Рис. 78. Аналитическая прямая для анализа воды

Пробирки с пробами воды в 0,02 мл присоединяются к неоткачанной вакуумной установке при помощи поворота шлифов, представляющих собой одноходовые вакуумные краны. Затем все пробирки помещаются в сухой лед, и вода в них замораживается. Далее из вакуумной системы и пробирок при открытых кранах K_1 , K_2 , K_3 , K_4 , K_5 , K_6 откачивается воздух до давления 10^{-2} мм рт. ст. После этого все пробирки

поворотом шлифов отсоединяются от вакуумной системы, и вода в них размораживается и переходит в жидкое состояние.

Для проведения анализа одна из пробирок соединяется при закрытых кранах K_5 и K_6 с откачанным и обезгаженным испарителем. Происходит полное испарение пробы. Далее, откачивая балластный баллон (7) при закрытых кранах K_2 , K_4 , K_6 , можно установить при помощи кранов K_1 , K_3 и капилляра (5) контролируемый ртутным

манометром (6) поток паров через разрядную трубку (4). Давление в трубке устанавливается примерно 0,3 мм рт. ст.

Составление эталонов. Для составления эталонов используется чистая тяжелая вода с известным содержанием обычной воды. Тяжелая вода смешивается в нужных пропорциях с обычной дистиллированной водой. Смешиваемые части взвешиваются на аналитических весах. Относительная погрешность при взвешивании должна быть в несколько раз меньше погрешности изотопного спектрального анализа.

Аналитическая прямая. На рис. 78 дана аналитическая прямая, построенная фотоэлектрическим методом по эталонным смесям для концентраций 0,1—1,0% D_2O в H_2O . Свечение возбуждалось в потоке газа через разрядную трубку при давлении 0,4 мм рт. ст. Спектральным прибором служил монохроматор с дифракционной решеткой (дисперсия 10,4 Å/мм). Фотоэлектрическая регистрация производилась при помощи фотоумножителя и самописца. Поскольку в данном интервале концентраций линия H_α сильно отличается по интенсивности от D_α , то для сравнения использована вспомогательная линия, являющаяся «духом» Роуланда линии D_α для данной дифракционной решетки.

Опыт показывает, что в среднем интервале концентраций от 30 до 80% можно подобрать такие условия проведения анализа, при которых соблюдается простое равенство между относительной интенсивностью $\frac{I_H}{I_D}$ и относительной концентрацией $\frac{C_H}{C_D}$. Это значит, что в таком случае анализы можно вести безэталонным методом.

§ 34. ИЗОТОПНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛИТИЯ

Литий состоит из изотопов Li^6 и Li^7 , содержание которых в естественном состоянии достигает соответственно 7,3 и 92,7%. Благодаря сравнительно высокой концентрации Li^6 он легко обнаруживается спектроскопическим путем. Поэтому спектральный метод не раз применялся для определения относительной распространенности изотопов в естественном литии. В связи с использованием Li^6 для получения трития спектральный метод приобрел важное практическое значение для анализа изотопного состава обогащенного лития.

Выбор спектральных линий. Наиболее подходящей спектральной линией для проведения анализов оказалась линия LiI 6707,8 Å. Она является наиболее интенсивной линией в спектре лития, испытывающей большое изотопическое смещение.

На рис. 79 внизу схематически представлена структура резонансной линии 6707,8 Å, а вверху дана схема переходов, объясняющая эту структуру. Исходя из рисунка, видно, что помимо изотопического смещения каждая спектральная линия изотопов Li^6 и Li^7 расщепляется в результате мультиплетного расщепления верхнего терма на две компоненты a и b , c и d . Однако вследствие равенства величин изотопического смещения и ширины расщепления коротковолновая компонента изотопа Li^6 совпадает с длинноволновой компонентой изотопа Li^7 . Поэтому в структуре линии 6707,8 Å наблюдаются вместо четырех компонент три компоненты, из которых две крайние a и d принадлежат изотопам Li^6 и Li^7 , а средняя является суммарной компонентой $b+c$ тех же изотопов. Поскольку теоретическое отношение интенсивности дублетов $I_a:I_b$ и $I_c:I_d$ равно 1:2, то при отсутствии самопоглощения соотношение интенсивности трех наблюдаемых компонент в естественном литии выражается следующим образом:

$$I_a:I_{b+c}:I_d = 1:15:25.$$

При использовании для спектрального анализа линии 6707,8 Å обычно измеряются интенсивности крайних компонент. Если учесть теоретическое отношение интенсивностей линий дублета, то отношение интенсивностей изотопических линий, по которым определяется концентрация изотопа в пробе, будет выражаться так:

$$\frac{I_b}{I_a} = 2 \frac{I_a}{I_d},$$

где I_a — интенсивность слабой компоненты линии Li^6 , I_d — интенсивность сильной компоненты линии Li^7 .

Спектральная установка. Для надежного разрешения трех компонент линии Li 6707,8 Å, расположенных друг от друга на расстоянии 0,16 Å, необходим прибор с дисперсией в 1 Å/мм. Такая дисперсия

получается при помощи либо большого дифракционного спектрографа, либо интерферометра Фабри — Перо.

Хорошее разрешение может быть достигнуто дифракционным спектрографом с вогнутой решеткой, имеющей радиус кривизны 4 м и 1200 штрихов/мм. Решетка должна концентрировать максимум света в красной области спектра второго порядка, в котором получается нужная дисперсия. Если для получения высокого разрешения используется интерферометр Фабри — Перо, то наиболее подходящим спектральным прибором является светосильный трехпризмный стеклянный спектрограф ИСП-51 с объективом камеры с фокусным расстоянием 270 мм. Этот спектрограф удобно скреплять с интерферометром во внутренней установке, располагая интерферометр между объективом коллиматора и призмами. Для красной линии лития наиболее подходящая ширина проме-

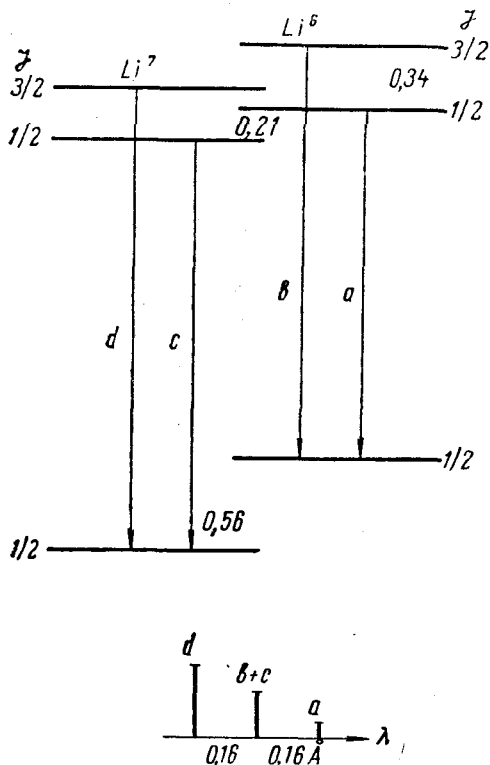


Рис. 79. Схема переходов и структура линии Li I 6707,8 Å

жутка между зеркальными поверхностями интерферометра 4 мм. В этом случае трехкомпонентная структура укладывается в пределах одной области дисперсии, которая составляет 0,56 Å. Достаточное разрешение получается при коэффициенте отражения серебряных полупрозрачных слоев приблизительно в 88%.

Анализы могут выполняться как фотографическим, так и фотоэлектрическим методом. В последнем случае спектрограф должен быть переоборудован в двухканальный фотоэлектрический спектрометр. Линия Li 6707,8 Å, получающаяся в фокальной плоскости спектрального прибора, увеличивается при помощи цилиндрического зеркала или ахроматического объектива приблизительно в 10 раз. Это позво-

ляет шире раздвинуть линии изотопов Li^6 и Li^7 и направить их на две выходные щели, расположенные перед фотоумножителями. Сканирование может осуществляться перемещением стеклянной плоскопараллельной пластинки, помещенной на пути лучей в оптической системе спектрального прибора. Важным обстоятельством при фотометрировании линии лития является учет или компенсация темнового тока.

Источник света. В случае изотопного спектрального анализа лития необходимо по возможности уменьшить доплеровское уширение и одновременно создать низкую плотность паров, чтобы уменьшить самопоглощение. Наиболее подходящим низкотемпературным источником света является разрядная трубка с полым катодом, охлаждаемым проточной водой.

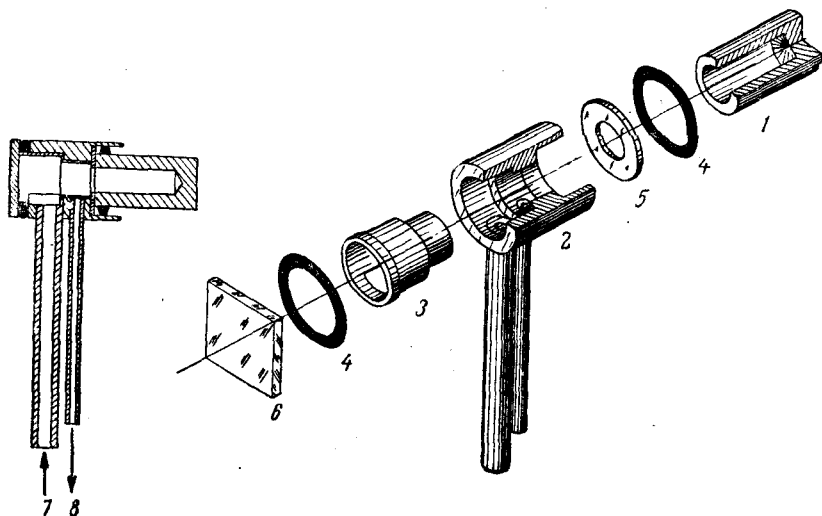


Рис. 80. Разрядная трубка с полым катодом для изотопического анализа лития

На рис. 80 представлена одна из конструкций трубки с полым катодом в собранном и разобранном виде. Алюминиевый катод (1) представляет собой стаканчик длиной 25 мм с внутренним диаметром 6 мм. Медный анод (2) с двумя трубками (7 и 8) для впуска и выпуска рабочего газа может закрепляться на оптической оси спектрального аппарата. Медный вкладыш (3) служит для придания потоку газа определенного направления. Прокладки (4) предназначены для уплотнения, стеклянная шайба (5) — для изоляции. Свечение из катода выпускается через окошко (6) и направляется на щель спектрального прибора. Отдельные элементы трубки соединяются при сборке зажимными гайками. Трубка описанной конструкции обеспечивает возможность быстрой замены пробы, а также позволяет легко очищать и заменять отдельные детали.

В полость полого катода закладывается около 1 мг исследуемой пробы лития в виде сульфата (Li_2SO_4). В качестве рабочего газа используется гелий. Для охлаждения полого катода может быть использован специальный круглый зажим в виде полого цилиндра, состоящий из двух половин, соединенных между собой толстостенной резиновой трубкой. Перед началом анализа этот зажим надевается на катод и через него пропускается проточная вода. При закладке новой пробы зажим легко снимается с катода.

Для питания разрядной трубки служит высоковольтный выпрямитель. Высокое напряжение, прикладываемое к трубке, должно достигать 1500 в. Сила тока не должна превышать 100 ма. Давление в трубке устанавливается примерно 2 мм рт. ст.

Вакуумная установка. Для откачки и наполнения трубки рабочим газом до необходимых давлений служит вакуумная установка, которая была описана в § 28. Она включает циркуляционную систему, состоящую из разрядной трубки и диффузионного насоса, угольной ловушки

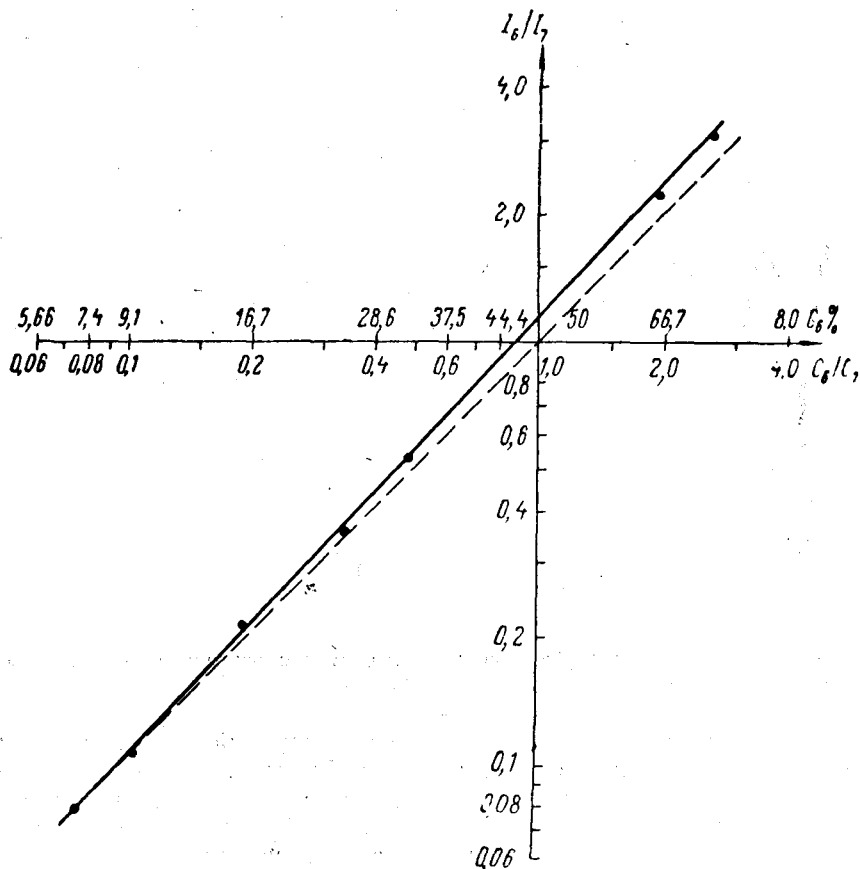


Рис. 81. Аналитическая прямая для анализа лития

для очистки гелия, термopарной лампы для контроля вакуума, масляного манометра для измерения давления в трубке и баллона с чистым гелием. Система откачки состоит из форвакуумного насоса и диффузионного насоса. При съемке спектров система откачки отключается и циркуляционный насос поддерживает циркуляцию гелия в замкнутой системе. В результате этого рабочий газ очищается от загрязнений. Опыт показывает, что можно работать и без циркуляционной системы, если возбуждать свечение в трубке в потоке гелия. В этом случае трубка присоединяется к упрощенной вакуумной установке, состоящей из форвакуумного насоса, баллона с гелием, вентиля для напуска газа и манометра для измерения давления.

Аналитическая прямая. Важным вопросом при анализе изотопного состава лития является влияние самопоглощения линии $\text{Li } 6707,8 \text{ \AA}$

в источнике света на отношение интенсивности компонент Li^6 и Li^7 . Чтобы в какой-то степени исключить это влияние, необходимо по возможности уменьшить пробу лития, закладываемую в полый катод, и вести работу при наименьшей силе тока в разрядной трубке.

На рис. 81 дана аналитическая прямая в логарифмических координатах, полученная фотоэлектрическим методом по эталонным двух-изотопным смесям в интервале концентраций от 7 до 70%. При определении относительной интенсивности был учтен фон и сделаны соответствующие поправки. Поскольку наклон аналитической прямой не меняется, то самопоглощение в источнике света отсутствует. Наряду с этим важно отметить, что угол наклона отличается от 45° и прямая сдвинута относительно точки $\frac{C_6}{C_7} = 1$ вверх по оси интенсивностей.

Отсюда следует, что простое равенство между величинами $\frac{I_6}{I_7}$ и $\frac{C_6}{C_7}$ отсутствует. Это обстоятельство может объясняться недостаточно правильной учетом фона на месте сравниваемых линий, а также различной скоростью диффузии атомов Li^6 и Li^7 в разрядной трубке.

§ 35. ИЗОТОПНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОБОГАЩЕННОГО УРАНА

Изотоп урана с массовым числом 235 относится к делящимся материалам, используемым в цепной реакции. Однако его содержание в естественном уране достигает лишь 0,72%. Поэтому практически важной задачей является разделение изотопов U^{235} и U^{238} для получения обогащенного изотопа U^{235} . В этой связи понятно значение спектрального метода, который используется наряду с масс-спектрометрическим для изотопного анализа обогащенного продукта.

Выбор спектральной линии и спектрального прибора. Наиболее подходящей для изотопного анализа урана является линия $\text{U II } 4244,37\text{\AA}$, которая относится к группе наиболее чувствительных и обладает большим изотопическим смещением. Эта линия лежит в той области, где отсутствуют циановые молекулярные полосы, что дает возможность уверенно пользоваться графитовыми электродами для нанесения урановых проб. На рис. 82 представлена схема переходов и изотопическая структура линии $4244,37\text{\AA}$. Смещение между компонентами U^{235} и U^{238} составляет 0,246Å.

Для надежного разрешения этой структуры необходим прибор с линейной дисперсией около $2\text{\AA}/\text{мм}$. Этим требованиям удовлетворяет трехпризменный стеклянный спектрограф ИСП-51 с автоколлимационной камерой УФ-85 ($f = 1300 \text{ мм}$), который в области 4240\AA обладает нужной дисперсией. На рис. 83 приведены три спектра урана, где отчетливо наблюдаются хорошо разделенные компоненты изотопов U^{235} и U^{238} линии $4244,37\text{\AA}$. На этом же рисунке дана микрофо-

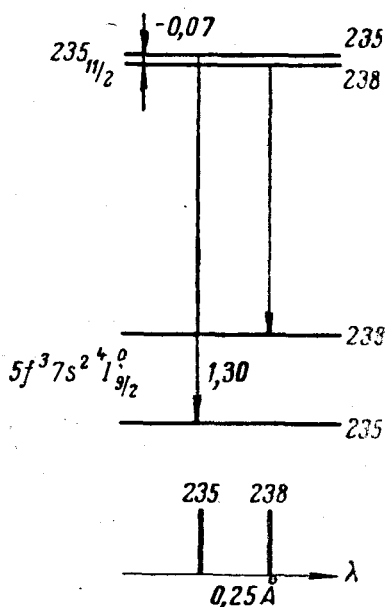


Рис. 82. Схема переходов и изотопическая структура линии $\text{U II } 4244,37 \text{ \AA}$

тограмма этой линии, полученная при фотометрировании спектра пробы урана с обогащением 9,52%. Оказалось, что при концентрациях изотопа U^{235} выше 10% взаимное наложение линий U^{235} и U^{238} отсутствует, при концентрациях ниже 10% контуры этих линий начинают заметно перекрываться.

Источник света. В качестве источника света может применяться дуга переменного тока. Для ее питания можно использовать дуговой генератор ДГ-2. Исследуемые пробы урана весом в 1 мг наносятся в

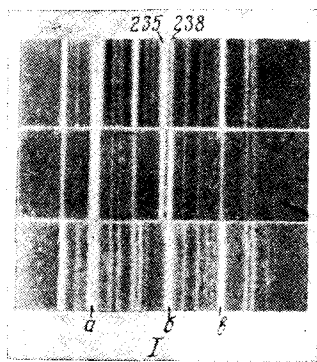
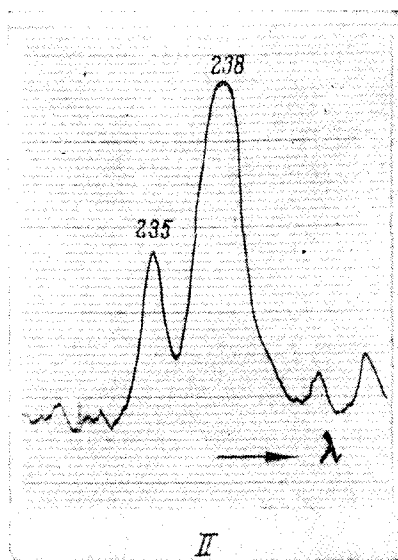


Рис. 83. I — Спектры урана различного обогащения. Нижний — естественный уран; средний — 50%-ное обогащение; верхний — высокое обогащение (a — линия урана 4241,67 Å, б — 4244,37 Å, в — 4246,26 Å; 235 — компонента изотопа U^{235} , 238 — компонента изотопа U^{238}).



II — Микрофотограмма линии $U\ 4244,37\ \text{Å}$

виде водного раствора азотнокислой соли на кончике графитовых электродов. Для осаждения урана на плоской разрядной поверхности электродов капля раствора выпаривается в сушильном шкафу и в муфельной печи. Следует отметить, что при работе с ураном должны строго выполняться правила техники безопасности на всех операциях, так как уран, обладая α -активностью, является токсичным веществом.

Приготовление эталонов. Для составления эталонов U^{235} и U^{238} используется естественный и обогащенный уран в виде окиси — закиси (U_3O_8). Обогащенный уран должен быть тщательно проанализирован масс-спектрометрическим методом на содержание U^{235} и U^{238} . Из естественного и обогащенного урана составляются два исходных водных раствора азотнокислой соли урана из расчета 1 мг урана на 1 см³ дистиллированной воды.

Расчет эталонов производится по формулам:

$$M_{\text{ест}} = M \frac{K_{235} - C_{235}}{K_{235} - 0,7},$$

$$M_{\text{обог}} = M - M_{\text{ест}},$$

где C_{235} — заданное процентное содержание изотопа U^{235} в эталонной пробе, K_{235} — процентное содержание изотопа U^{235} в исходной обога-

щенной пробе урана, $M_{\text{ест}}$ и $M_{\text{обог}}$ — навески естественного и обогащенного урана, M — заданный общий вес эталонной пробы.

Для составления эталонов отмеряются при помощи микропипеток необходимые объемы исходных растворов с точностью до 0,01 мл и сливаются в стеклянные бюксы с притертой пробкой. Затем непосредственно в бюксах водный раствор выпаривается досуха в сушильном шкафу. После этого к осадку добавляется дистиллированная вода из расчета 0,06 мл на 1 мг металлического урана. Для более полного растворения осадка в воде к раствору добавляется примерно 0,001 мл двунормальной азотной кислоты на 1 см³ раствора. Нанесение жидкой

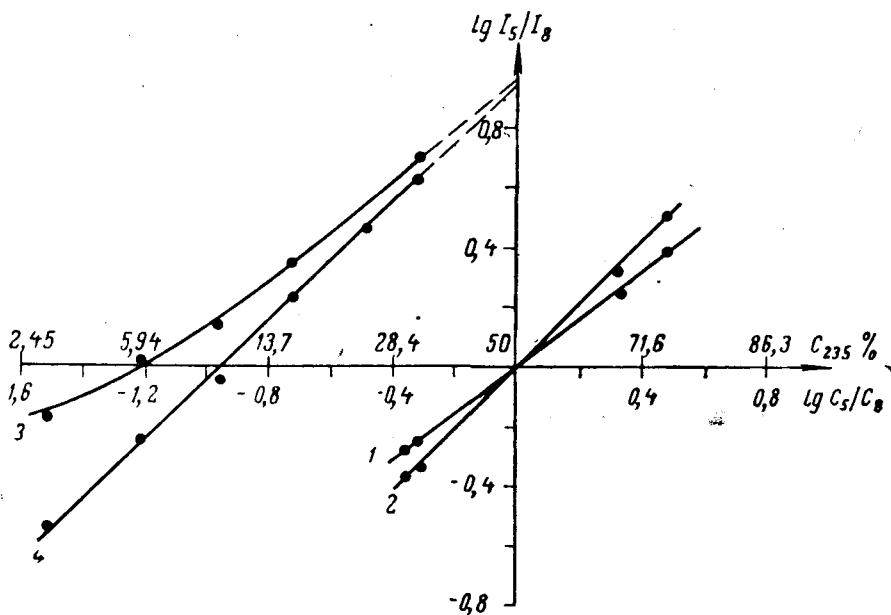


Рис. 84. Аналитические кривые для анализа урана

пробы на кончики графитовых электродов осуществляется при помощи проградуированной пипетки с капиллярным носиком.

Аналитическая кривая. На рис. 84 приведены аналитические кривые, построенные фотографическим методом по спектрам эталонов в интервале концентраций от 3 до 75% U^{235} . Аналитические прямые 1 и 2 отличаются тем, что одна из них построена по данным фотометрирования без учета, а другая с учетом фона в спектре. Точно так же аналитические прямые 3 и 4 построены соответственно без учета и с учетом фона и взаимного наложения изотопических компонент U^{235} и U^{238} . В нижнем интервале концентраций аналитические прямые сдвинуты вправо. Это обусловлено тем, что в данном случае при фотографировании спектров использовался трехступенчатый ослабитель и компонента U^{235} фотографировалась в ступеньке 100%-ной пропускаемости, а компонента U^{238} измерялась в ступеньке с пропускаемостью 11,4%.

Все аналитические прямые на рис. 84 независимо от того, учитываются ли фон и взаимное наложение на фотометрируемых линиях, пересекаются в точке, соответствующей концентрации $C_{235} = C_{238} = 50\%$. В среднем интервале концентраций аналитическая прямая, построенная без учета фона и наложения, проходит под углом 38° к оси концентраций. В нижнем интервале концентраций она изгибается. При

учете фона и взаимного наложения кривая 3 спрямляется, а наклон прямой 1 к оси концентрации приближается к 45° .

Таким образом, для урана имеет место простая зависимость между относительной интенсивностью изотопических линий и приведенной относительной концентрацией изотопов в форме равенства величин $\frac{I_{235}}{I_{238}}$ и $\frac{C_{235}}{C_{238}}$. Эта зависимость искажается фоном в спектре и

взаимным наложением фотометрируемых изотопических линий. Влияние фона сводится к повороту аналитической прямой по направлению к оси концентраций. Взаимное наложение изгибает эту прямую к оси концентраций. Отсюда следует, что для получения истинных значе-

ний $\frac{I_{235}}{I_{238}}$ важно правильно учитывать фон и взаимное наложение изотопических линий. В этом случае можно использовать безэталоновый метод и, пользуясь им, непосредственно определять по отношению интенсивностей изотопических линий приведенную концентрацию $\frac{C_{235}}{C_{238}}$.

Зная последнюю, легко найти обычную процентную концентрацию, отнесенную к сумме двух изотопов, по формуле

$$C_{235} = \frac{\frac{C_{235}}{C_{238}} \cdot 100}{1 + \frac{C_{235}}{C_{238}}}.$$

Следует указать, что в высокообогащенных пробах урана всегда присутствует, хотя и в незначительных концентрациях, изотоп U^{234} . Поэтому при выражении концентрации U^{235} , отнесенной к сумме трех изотопов, это обстоятельство необходимо учитывать.

§ 36. ТОЧНОСТЬ МЕТОДОВ ИЗОТОПНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Экспериментальные данные показывают, что относительная погрешность изотопного спектрального анализа уменьшается с ростом концентрации данного изотопа в пробе. В случае фотоэлектрического метода в пределах концентрации 4—30% относительная средняя квадратичная погрешность отдельного измерения изменяется в пределах от ± 2 до $\pm 0,4\%$. Фотографические методы дают приблизительно вдвое большую погрешность. Рассмотрим более подробно характер изменения ошибки с изменением концентрации. Аналитическая прямая в общем случае выражается формулой

$$\lg \frac{I_1}{I_2} = b \lg \frac{C_1}{C_2}, \quad (8.10)$$

где I_1 и I_2 — интенсивности двух изотопических линий, C_1 и C_2 — относительные концентрации изотопов в пробе, b — тангенс угла наклона. Обозначим для простоты

$$\lg \frac{I_1}{I_2} = y.$$

Тогда аналитическая прямая будет иметь вид:

$$y = b \lg \frac{C_1}{1 - C_1}. \quad (8.11)$$

Значение y является измеряемой величиной, по которой находится неизвестная концентрация C_1 . Можно считать, что абсолютная погрешность при определении величины y остается постоянной, не меняясь с изменением абсолютного значения y , или, иначе говоря, с изменением концентрации C_1 в пределах от 0 до 100%. На самом же деле абсолютная погрешность несколько больше на краях этой области, где приходится учитывать взаимное наложение изотопических линий, но пока мы не будем принимать это во внимание, так как учет этого обстоятельства не изменил бы в принципе наши выводы.

Дифференцируя (8.11), найдем выражение для абсолютной погрешности dy :

$$dy = \pm \frac{b}{\ln 10} \frac{dC_1}{C_1(1 - C_1)},$$

откуда абсолютная погрешность при определении концентрации будет

$$dC_1 = \pm \frac{\ln 10}{b} dy C_1(1 - C_1). \quad (8.12)$$

Если $dy = \text{const}$, то выражение (8.12) можно представить в виде:

$$dC_1 = \pm KC_1(1 - C_1), \quad (8.13)$$

где $K = \frac{2,3}{b} dy$. Исследуя эту функцию на минимум и максимум, легко установить, что при $C_1 = 1/2$ (концентрация 50%) абсолютная погрешность достигает максимума, причем $dC_{\text{макс}} = \pm \frac{K}{4}$, при $C_1 > \frac{1}{2}$ и $C_1 < \frac{1}{2}$ (или иначе $C_1 > 50\%$ и $C_1 < 50\%$) абсолютная погрешность постепенно уменьшается, приближаясь к нулю при $C_1 = 0$ и $C_1 = 1$ (или иначе $C_1 = 0\%$ и $C_1 = 100\%$).

Относительная погрешность выразится формулой

$$\frac{dC_1}{C_1} = \pm K(1 - C_1), \quad (8.14)$$

откуда следует, что относительная погрешность постепенно убывает с ростом концентрации: при $C_1 = 0$ она достигает наибольшего значения $\frac{dC_1}{C_1} = \pm K$, при $C_1 = 1/2$ она вдвое меньше $\frac{dC_1}{C_1} = \frac{K}{2}$, при $C_1 = 1$ приближается к нулю.

На рис. 85 пунктирными линиями дано графическое представление характера изменения абсолютной и относительной погрешности с изменением концентрации одного изотопа в другом в соответствии с вышеизложенными выводами. Сплошными линиями представлена экспериментальная зависимость абсолютной и относительной погрешности от концентрации с учетом взаимного наложения изотопических линий и условий их разрешения.

Важной особенностью спектрального анализа является независимость результатов от наличия в пробе любых количеств посторонних примесей. Специально проведенные опыты по исследованию влияния воздуха на результаты изотопного анализа водорода показали, что добавки воздуха к смеси $D_2 + H_2$, достигающие 50% и более, не вносят никаких изменений в соотношение интенсивностей $\frac{I_D}{I_H}$. Точно так же проверка

показала, что чистая проба обогащенного урана и та же проба, загрязненная медью, железом и другими примесями в отношении 1:1, дает совершенно одинаковые отношения $\frac{I_{235}}{I_{238}}$.

Высокая точность методов изотопного спектрального анализа, а также независимость результатов измерений от посторонних примесей в пробе объясняются рядом благоприятных обстоятельств, которые присущи спектральному методу. Прежде всего следует отметить, что сравниваемые изотопические линии относятся к переходам между одними и теми же (немного смещенными) уровнями. В результате этого изотопические линии являются в высшей степени гомологическими парами, отношение интенсивностей которых практически не зависит от случайных изменений условий разряда в процессе фотометрирования линий или фотографирования спектра. Если при обычном спектральном анализе гомологическими линиями считаются те, для которых разность потенциалов возбуждения не превышает 0,06 эв, то в случае, например, изотопного анализа урана условие гомологичности в 4000 раз выше. Вторым благоприятным моментом является использование удвоенного эффекта изменения отношения интенсивностей двух изотопических линий в зависимости от изменения концентрации

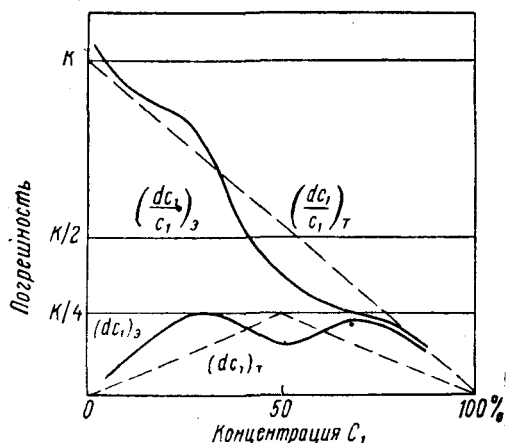


Рис. 85. Зависимость погрешности от концентрации

и. В случае обычного спектрального количественного анализа линия примеси сравнивается с линией основного вещества, интенсивность которой при одинаковых условиях фотометрирования или съемки в разных пробах остается неизменной. В изотопном анализе если одна из линий с изменением концентрации становится ярче, то другая изотопическая линия становится слабее. Поэтому соотношение интенсивности таких линий более сильно изменяется с изменением отношения концентрации двух изотопов. И, наконец, третьим важным обстоятельством, которое относится только к фотографическим методам, является близкое расположение друг к другу сравниваемых изотопических линий. В этом случае неравномерность фотографических свойств эмульсии в гораздо меньшей степени искажает истинное отношение интенсивностей линий. Таким образом, в случае изотопного анализа ошибки, вызванные источником возбуждения и фотопластинкой, играющие в обычном спектральном анализе главную роль, здесь сведены к минимуму.

На примерах водорода, тяжелой воды, лития и урана показаны эффективность метода изотопного спектрального анализа и его применимость для практических целей. Изотопный состав упомянутых объектов удается количественно определять в широкой области концентраций (примерно от 1 до 99%) с такой же приблизительно точностью, которая достигается масс-спектрометрическим методом. Весь-

ма важным преимуществом спектрального метода является независимость результатов изотопного анализа от наличия любых количеств посторонних примесей в пробе; таким образом, не требуется никакой предварительной очистки анализируемой пробы. Это в значительной степени определяет быстроту и дешевизну методов изотопного спектрального анализа по сравнению с другими методами.

ЛИТЕРАТУРА

- Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П. Эмиссионный спектральный анализ атомов и молекул. Физматгиз, М., 1960.
Стриганов А. Р. Изотопный спектральный анализ. УФН, 58, 3, 1956.
Стриганов А. Р. и Донцов Ю. П. Изотопический эффект в атомных спектрах. УФН, 55, 3, 1955.
Конферман Г. Ядерные моменты. ИЛ, М., 1960.
Королев Ф. А. Спектроскопия высокой разрешающей силы. ГИТТЛ, М., 1953.
Голанский С. Спектроскопия высокой разрешающей силы. ИЛ, М., 1955.
-

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АНАЛИЗ ПО КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ СПЕКТРАМ

I. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АНАЛИЗ ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Глава 9

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРИРОДЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

§ 37. ХАРАКТЕР МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРОВ

Спектры молекул проявляются в трех спектральных областях: 1) ультрафиолетовой и видимой, 2) обычной инфракрасной и 3) далекой инфракрасной. Энергия, необходимая для возбуждения спектра молекул, имеет наибольшее значение в первой области, на один-два порядка ниже — во второй и на три порядка ниже — в третьей области по сравнению с первой. Этим областям соответствуют три вида внутренней энергии молекулы, именно: *электронная, колебательная и вращательная*.

Электронная энергия определяется строением электронной оболочки молекулы. Колебательная энергия обусловлена колебаниями атомов, составляющих молекулу. Вращательная энергия зависит от угловой скорости вращения и моментов инерции молекулы, которые в свою очередь определяются массами и взаимным расположением атомных ядер. Каждая из этих трех форм энергии квантуется. Поэтому молекула представляет собой систему, обладающую определенными дискретными энергетическими состояниями. Переход молекулы из одного квантового состояния в другое связан с поглощением или излучением энергии. Для возбуждения электронного спектра молекуле необходимо сообщить энергию в несколько электронвольтов (в среднем от 2 до 10 эв). Если разность энергий двух электронных состояний молекулы составляет ~ 5 эв, то переход молекулы из состояния E'' с высокой энергией в состояние E' с низкой энергией будет сопровождаться излучением спектральной линии, отвечающей частоте:

$$\nu = \frac{E'' - E'}{h} = 40\,000 \text{ см}^{-1}. \quad (9.1)$$

Эта частота эквивалентна длине волны 2500 Å. Таким образом, спектр, сопровождающий электронные переходы в молекуле, относится к ультрафиолетовой или видимой области.

В каждом электронном состоянии молекула может обладать различными колебательными и вращательными состояниями. Разности

энергий между двумя колебательными уровнями одного и того же электронного состояния в среднем находится в пределах от 0,05 до 0,5 эв. Разность энергий между двумя соседними вращательными уровнями при одном и том же колебательном и электронном состоянии составляет от 0,005 до 0,025 эв.

При возбуждении электронного спектра молекулы всегда происходит изменение и колебательной, и вращательной энергий, что проявляется в сложной структуре электронного спектра. Спектральная линия, обусловленная электронным переходом, сопровождается набором относительно широко расположенных колебательных линий (отстоящих друг от друга на расстоянии $\sim 50\text{--}100 \text{ \AA}$), каждая из которых имеет гамму тесно расположенных (на расстоянии $\sim 2,5 \text{ \AA}$) линий вращательного спектра молекулы. Спектр принимает характер полос. Колебательно-вращательная структура электронных спектров разрешается обычными спектральными приборами только для газовой фазы веществ, содержащих двухатомные молекулы или пары некоторых высокосимметричных молекул. В большинстве случаев для жидкого и твердого агрегатных состояний вещества она не разрешается. В этих состояниях электронные спектры молекул представляют собой сплошные полосы поглощения различной ширины. Однако при глубоком охлаждении (до $77\text{--}20^\circ, 4 \text{ K}$) в спектрах поглощения некоторых веществ — бензола, нафталина, антрацена и ряда других молекул — можно наблюдать колебательную структуру электронных полос.

Если молекула поглощает или излучает относительно малые кванты энергии, то наблюдается колебательный спектр молекулы, возникающий в результате переходов между уровнями колебательной энергии при одном и том же электронном состоянии. Если разность энергий между двумя последовательными колебательными состояниями молекулы составляет 0,1 эв, то переход между ними связан с излучением или поглощением кванта энергии с частотой $\sim 800 \text{ см}^{-1}$ или с длиной волны $\sim 12,5 \text{ м}$, т. е. относится к инфракрасной области спектра. С этим колебательным переходом связано также и изменение вращательной энергии. Вращательную структуру колебательных спектров можно наблюдать для паров относительно простых молекул с небольшим числом атомов (до 6—8). Для более сложных молекул вследствие взаимодействия колебаний и вращений вращательные полосы поглощения взаимно перекрываются, образуя общий контур колебательной полосы. Для жидких и твердых тел вращательная структура колебательных переходов также не наблюдается вследствие межмолекулярного взаимодействия, и колебательный спектр представляет собой ряд полос поглощения шириной от нескольких единиц до нескольких десятков и даже сотен см^{-1} .

В настоящее время наиболее доступным участком инфракрасного спектра является область от 2 до 25 м или от 5000 до 400 см^{-1} . Менее доступна область спектра от 25 до 100 м , т. е. от 400 до 100 см^{-1} .

Наконец, в далекой инфракрасной области спектра поглощения, начиная примерно с 250 м , проявляются полосы поглощения чисто вращательного спектра. Они обусловлены переходами между соседними вращательными уровнями (при одном и том же электронном и колебательном состоянии). Как уже указывалось, разность энергий между ними по порядку величины составляет 0,005 эв (или 40 см^{-1}).

Исследование колебаний и вращений молекул можно проводить также и в видимой области спектра с помощью комбинационного рассеяния света, открытого Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом и индийским ученым Раманом (1928 г.). Комбинационное рассеяние

света состоит в том, что при облучении вещества монохроматическим световым потоком свет, рассеянный молекулами исследуемого вещества, оказывается модулирован колебаниями и вращением молекулы. В результате этого в рассеянном свете кроме излучения с неизменной частотой наблюдается ряд весьма узких полос, представляющих излучение, связанное с изменением колебательно-вращательной энергии молекулы — спектр комбинационного рассеяния света.

§ 38. НОРМАЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛЫ И ИХ СВОЙСТВА

В дальнейшем обсуждении мы опускаем рассмотрение вращательных спектров, поскольку для чисто аналитических задач они используются относительно редко, а вращательная энергия по сравнению с общей энергией молекулы сравнительно мала. В первом приближении будем считать, что энергия молекулы определяется ее электронной и колебательной энергиями. Вследствие сильного взаимодействия атомных ядер на первый взгляд представляется, что движение атомов нельзя считать независимым от движения электронов. В действительности, однако, с очень хорошим приближением общую энергию молекулы можно рассматривать как сумму электронной энергии, зависящей только от состояния электронов, и колебательной энергии ядер. Это обусловлено тем, что, хотя электроны и ядра подвержены действию сопоставимых по величине электрических сил, массы первых на несколько порядков меньше масс ядер; отсюда переходам электронов из одного состояния в другое отвечает более высокая частота, чем колебаниям ядер. Поэтому можно считать, что ядра (атомы) колеблются в среднем электрическом поле, создаваемом электронами.

Основная проблема колебательной спектроскопии состоит в установлении соотношения между наблюдаемыми уровнями энергии молекулы и ее строением и силами, действующими между атомами. Нахождение этой связи в свою очередь будет служить основой молекулярного спектрального анализа.

Эту проблему следует решать квантовомеханическими методами. Можно показать, однако, что при малых колебаниях в приближении гармонического осциллятора она приводится к классическому анализу колебательной системы.

В уравнении Шредингера для системы N осцилляторов переменные разделяются, если в качестве переменных пользоваться так называемыми *нормальными* координатами. При введении нормальных координат движения ядер описываются *нормальными* колебаниями, при которых все атомы (ядра) в молекуле движутся с одинаковой частотой и одинаковой фазой. Однако амплитуды колебаний отдельных ядер весьма различны и, в частности, могут быть равны нулю. Каждое ядро принимает участие во многих нормальных колебаниях.

В общем случае молекула, состоящая из N атомов, имеет $3N-6$ ($3N-5$ для линейных молекул) нормальных колебаний. Нормальные колебания происходят при небольших отклонениях атомов от положения равновесия, т. е. в пренебрежении ангармоничностью. Поскольку частота и фаза колебаний всех атомов одинаковы, все атомы достигают положения максимальных смещений в одно и то же время, и одновременно проходят через равновесные положения.

На рис. 86 изображены три нормальных колебания молекулы воды. Стрелками схематически изображены относительные смещения атомов в каждом из трех нормальных колебаний. Совокупность таких нормальных колебаний присуща каждой молекуле.

Колебательные движения атомов в молекуле приближенно можно разделить на два класса: 1) валентные колебания — в этом случае движения атомов происходят вдоль валентной связи, и 2) деформационные колебания—колебательное движение атомов, при котором происходит изменение величины угла между двумя связями (валентные колебания обычно обозначаются буквой ν , а деформационные — буквой δ).

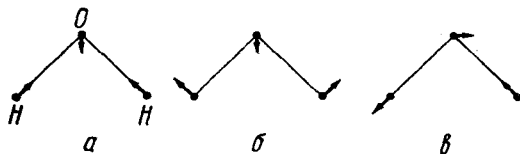


Рис. 86. Нормальные колебания молекулы воды: а — валентное симметричное; б — деформационное симметричное; в — валентное асимметричное

Использование нормальных координат приводит к тому, что колебательная энергия молекулы может быть выражена суммой энергий, отвечающих отдельным нормальным колебаниям. Задача поэтому состоит в определении классической колебательной частоты для каждого нормального колебания.

Инфракрасные спектры

Согласно классической электродинамике любое изменение дипольного момента приводит к испусканию или поглощению излучения. При нормальных колебаниях атомов происходят периодические изменения распределения электрических зарядов, которые связаны с периодическими изменениями дипольного момента. Таким образом, дипольный момент $\vec{\mu}$ есть функция координат атомов $\vec{\mu} = \mu(Q_1, Q_2, \dots, Q_s)$. Дипольный момент молекулы $\vec{\mu}$ может быть разложен в ряд Тейлора по нормальным координатам:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 Q_i Q_j + \dots, \quad (9.2)$$

где μ_0 — дипольный момент равновесной конфигурации молекул. Индекс 0 указывает, что значения производных берутся для равновесной конфигурации молекулы.

Согласно определению, нормальные координаты можно представить выражением $Q_i = c_i \cos(\omega_i t + \varphi_i)$, $i = 1, 2, \dots, s$, где c_i , φ_i — постоянные, а ω_i — угловая частота i -того нормального колебания.

Подставляя это выражение в (9.2), получим:

$$\begin{aligned} \vec{\mu} = & \vec{\mu}_0 + \sum_i c_i \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_0 \cos(\omega_i t + \varphi_i) + \\ & + \frac{1}{4} \sum_{i,j} c_i c_j \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_i \partial Q_j} \{ \cos[(\omega_i + \omega_j)t + (\varphi_i + \varphi_j)] + \\ & + \cos[(\omega_i - \omega_j)t + (\varphi_i - \varphi_j)] + \dots \}. \end{aligned} \quad (9.3)$$

Это равенство показывает, что дипольный момент молекулы изменяется во времени с частотами, равными частотам ее нормальных колебаний (ω_i), а также с частотами, равными суммам и разностям частот нормальных колебаний $\omega_i + \omega_j$ и $\omega_i - \omega_j$. В соответствии с этим моле-

кула испускает или поглощает излучение, частоты которого равны частотам ее нормальных колебаний (основные полосы поглощения), а также частотам их обертонов и составных (суммовых и разностных) частот.

Основное колебание запрещено в поглощении и испускании, если $\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} = 0$. Если не все компоненты $\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i}$ равны нулю, то поглощение (или испускание) излучения разрешено; в случае, когда некоторые из компонентов $\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i}$ отличаются от нуля, наблюдается дихроизм, т. е. поглощение инфракрасного излучения будет зависеть от характера его поляризации.

При квантовомеханическом рассмотрении природы спектров инфракрасного поглощения дипольный момент молекулы выражают с помощью матриц, элементами которых являются интегралы типа:

$$\int \Psi_m^* \vec{\mu} \Psi_n d\tau, \quad (9.4)$$

где $\vec{\mu}$ — вектор, имеющий составляющие $\mu_x = \sum e_i x_i$, $\mu_y = \sum e_i y_i$, $\mu_z = \sum e_i z_i$ (e_i — заряд i -частицы с координатами x_i, y_i, z_i); Ψ_n и Ψ_m — колебательные волновые функции нормальных координат, зависящие от времени и комплексно сопряженные, т. е. функции вида

$\Psi_n = \psi_n e^{-2\pi i \frac{E_n t}{h}}$. Диагональные элементы матрицы ($n = m$) дают собственные дипольные моменты в состоянии n . Недиагональные элементы матрицы соответствуют переходам из состояния n в состояние m вследствие того, что они содержат множители, зависящие от времени $e^{-2\pi i \frac{E_n - E_m}{h} t}$.

Действие оператора дипольного момента $\vec{\mu}$ на функции ψ от внутренних координат молекулы соответствует умножению ψ на $\vec{\mu}$, так как каждая компонента дипольного момента является скалярной функцией координат.

Если мы ограничимся рассмотрением только колебательного спектра, то вероятность перехода $W_{v'v''}$ с одного колебательного уровня на другой (интенсивность полосы поглощения) пропорциональна произведению квадрата матричного элемента дипольного момента и квадрата напряженности электрического поля световой волны \vec{E}^2

$$W_{v'v''} \sim \left[\int \psi_{v'} \psi_{v''} \vec{\mu} d\tau \right]^2 \cdot \vec{E}^2. \quad (9.5)$$

$$\text{В выражении } \int \psi_{v'} \psi_{v''} \vec{\mu} d\tau = \vec{\mu}_{v'v''}. \quad (9.6)$$

$\psi_{v'}$ и $\psi_{v''}$ — колебательные собственные функции верхнего и нижнего состояний, v' и v'' — колебательные квантовые числа этих состояний.

Выражение (9.6) называют моментом перехода между состояниями $v' \leftrightarrow v''$.

Для установления правил отбора в инфракрасных спектрах подставим в выражение (9.6) разложение (9.2) и, ограничиваясь только первыми двумя членами ряда, получим:

$$\vec{\mu}_{v'v''} = \int \vec{\mu}_0 \psi_{v'} \psi_{v''} d\tau + \sum_i \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right) \int Q_i \psi_{v'} \psi_{v''} d\tau + \dots \quad (9.7)$$

В силу ортогональности функций $\psi_{v'}$ и $\psi_{v''}$ первый член этого выражения равен нулю. Интеграл $\int Q_i \psi_{v'} \psi_{v''}$ согласно положениям квантовой механики отличается от нуля только в том случае, если для i -той нормальной координаты квантовые числа v' и v'' различаются на единицу. Кроме того, для этой нормальной координаты величина $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right)_0$ должна быть отлична от нуля (основные полосы поглощения).

Изложенные положения приводят к заключению, что правила отбора в колебательных спектрах поглощения в случае нормальных колебаний совпадают как при классическом, так и при квантовомеханическом рассмотрении, — в обоих случаях запрет перехода из одного состояния в другое определяется равенством нулю первой производной дипольного момента по нормальным координатам.

Спектры комбинационного рассеяния

В спектре комбинационного рассеяния активны те колебания, при которых происходит изменение дипольного момента молекулы, индуцированного возбуждающим светом. Величина индуцированного дипольного момента молекулы равна

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (9.8)$$

где \vec{E} — электрический вектор возбуждающего света частоты ω , α — поляризуемость.

Возбуждающее излучение изменяется по закону:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t + \varphi), \quad (9.9)$$

где E_0 — амплитуда, ω — частота, φ_0 — начальная фаза колебания. Соответственно этому можно написать:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cos(\omega t + \varphi). \quad (9.10)$$

Поляризуемость молекулы зависит от строения электронной оболочки молекулы и, следовательно, от межъядерных расстояний. Поэтому при колебании молекулы поляризуемость будет изменяться. Таким образом, поляризуемость можно рассматривать как функцию нормальных координат. Аналогично (9.2) разложим ее в ряд Тейлора:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_i^s \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^s \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 Q_i Q_j + \dots \quad (9.11)$$

Ограничиваясь первыми двумя членами разложения, подставим последнее выражение в (9.10) и, производя тригонометрические преобразования, получим:

$$\begin{aligned} \vec{P} = & \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega t + \varphi_0) + \frac{1}{2} \sum_i^s \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0 \vec{E}_0 c_i \{ \cos[(\omega + \omega_i)t + (\varphi_0 + \varphi_i)] + \\ & + \cos[(\omega - \omega_i)t + (\varphi_0 - \varphi_i)] \} + \dots \end{aligned} \quad (9.12)$$

Согласно (9.12) индуцированный дипольный момент молекулы \vec{P} изменяется во времени; вследствие этого наблюдается рассеянный свет. Из выражения (9.12) видно, что рассеянное излучение кроме

частоты, равной частоте возбуждающего излучения (так называемое релеевское рассеяние), содержит также излучения с частотами $\omega - \omega_i$, $\omega + \omega_i$ — частоты комбинационного рассеяния света.

Если бы был учтен также и третий член разложения (9.11), то в выражении (9.12) появились бы члены с $\omega + (\omega_i + \omega_j)$, $\omega - (\omega_i - \omega_j)$ и $\omega - (\omega_i + \omega_j)$, представляющие обертоны и составные частоты. При обычной температуре наиболее интенсивно проявляются колебания с частотами $\omega - \omega_i$ (стоксовские), менее интенсивны $\omega + \omega_i$ (антистоксовские); обертоны и составные частоты в спектре комбинационного рассеяния имеют очень низкую интенсивность и наблюдаются в очень редких случаях. Из выражения (9.12) следует, что если $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i}\right)_0 = 0$, то колебание с частотой ω_i будет запрещено в комбинационном рассеянии.

В выражении (9.10) величины \vec{P} и \vec{E} есть векторы, откуда следует, что поляризуемость α определяется тензором

$$\alpha = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix},$$

так что

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z, \\ P_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z, \\ P_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z. \end{aligned} \quad (9.13)$$

В общем случае поляризуемость молекулы может быть анизотропной. Это обуславливает различное состояние поляризации линий в спектре комбинационного рассеяния света. Если бы поляризуемость была изотропной и оставалась бы таковой при колебании, то при

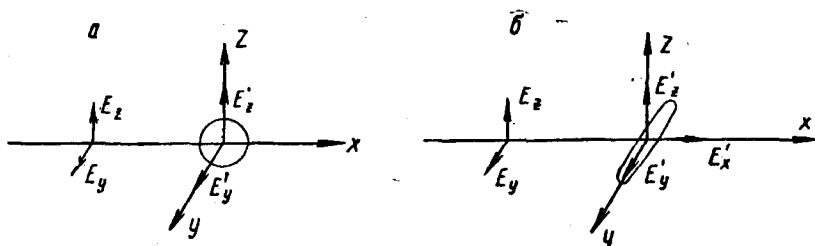


Рис. 87. Поляризация (а) и деполаризация (б) рассеянного света

наблюдении рассеянного света под прямым углом к возбуждающему свету была бы зарегистрирована полностью поляризованная линия. Действительно, если естественный свет, имеющий составляющие электрического поля E_y , E_z , распространяется по оси x (рис. 87, а), а наблюдение ведется по оси y , то в случае изотропного изменения поляризуемости индуцированный дипольный момент будет иметь следующие компоненты:

$$P_x \sim \alpha_{xx} E_x = 0, \quad P_y \sim \alpha_{yy} E_y, \quad P_z \sim \alpha_{zz} E_z. \quad (9.14)$$

Составляющие электрического поля рассеянной световой волны E'_i будут пропорциональны этим величинам. Вследствие того что продольные составляющие световых колебаний равны нулю, наблюдаться

будет только составляющая $E'_z \sim \alpha_{zz} E_z$, т. е. рассеянный свет будет полностью линейно поляризован. При анизотропной поляризуемости в рассеянном свете появляется составляющая электрического поля E'_z (рис. 87, б):

$$\begin{aligned} E'_x &\sim \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z, \\ E'_y &\sim \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z, \\ E'_z &\sim \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z. \end{aligned} \quad (9.15)$$

Рассеянный свет будет в той или иной степени деполяризован. Для характеристики поляризации рассеянного излучения принято пользоваться величиной, называемой *степенью деполяризации*

$$\rho = \frac{E_x'^2}{E_z'^2}. \quad (9.16)$$

Степень деполяризации равна отношению интенсивности света с направлением колебаний вдоль оси x к интенсивности света с направлением колебаний вдоль оси z (при направлении падающего излучения вдоль оси x и направлении наблюдения y).

При квантовомеханическом рассмотрении комбинационного рассеяния света интенсивность линии рассеяния определяется аналогично (9.4) матрицей индуцированного дипольного момента \vec{P} , элементами которой являются интегралы

$$\int \Psi_m^* \vec{P} \Psi_n d\tau, \quad (9.17)$$

где \vec{P} — вектор, составляющие которого определяются уравнениями (9.13).

Квантовомеханическое описание процесса рассеяния можно провести, если применить теорию возмущений к волновым функциям системы, в которые явно входит временная зависимость. При колебаниях молекулы ее поляризуемость можно представить состоящей из двух частей: $\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha$, где α_0 соответствует поляризуемости при равновесном положении ядер, а ее изменение $\Delta\alpha$ происходит при смещении ядер. Наиболее важное значение имеет последняя величина; она определяется следующим выражением:

$$(\Delta\alpha_{xy})^{0v} = \frac{1}{2\hbar c} \sum_e \left\{ \frac{\mu_x^{0e} \mu_y^{ev}}{\omega_{0e} - \omega_{0v} + \omega} + \frac{\mu_y^{0e} \mu_x^{ev}}{\omega_{0e} - \omega} \right\}, \quad (9.18)$$

где индексы 0, v , e означают соответственно невозбужденное колебание, основное электронное состояние, основное электронное состояние с первым возбужденным колебательным уровнем и возбужденное электронное состояние; μ_x^{0e} и μ_y^{0e} — x - и y -компоненты индуцированного дипольного момента перехода из состояния 0 в состояние e , μ_x^{ev} и μ_y^{ev} — x - и y -компоненты дипольного момента перехода из возбужденного электронного состояния e в основное электронное состояние с одним квантом возбуждения колебательного движения.

Выражение (9.18) показывает, что колебательные частоты молекулы проявляются в комбинационном рассеянии в том случае, если молекула имеет хотя бы один электронный уровень, способный взаимодействовать с двумя колебательными уровнями основного состояния, один из которых основной, а другой первый возбужденный. Необходимо подчеркнуть, что при комбинационном рассеянии молекула не совершает

перехода из состояния 0 в состояние e и затем в состояние v , поскольку частота падающего излучения не совпадает с частотой ω_{oe} ; молекула не поглощает излучения с частотой ω_{oe} : в акте рассеяния происходит лишь возбуждение молекулы.

Абсолютная интенсивность линии комбинационного рассеяния пропорциональна четвертой степени ее частоты и квадрату интеграла

$$(\Delta d_{xy})^{0v} = \int \psi_{00} (\Delta \alpha_{xy}) \psi_{0v} d\tau. \quad (9.19)$$

Для вычисления этой величины необходимо провести суммирование значений, стоящих под знаком суммы в уравнении (9.18) по всем возбужденным состояниям.

Выражения (9.19) идентичны для стоксовских и антистоксовских линий и относительная интенсивность антистоксовских линий к стоксовским будет определяться выражением

$$\frac{I_{\text{антистокс}}}{I_{\text{стокс}}} = \frac{N_{\text{антистокс}} (\omega + \omega_l)^4}{N_{\text{стокс}} (\omega - \omega_l)^4} = \frac{(\omega + \omega_l)^4}{(\omega - \omega_l)^4} e^{-\frac{E_{\text{антистокс}} - E_{\text{стокс}}}{kT}}, \quad (9.20)$$

где $N_{\text{антистокс}}$ и $N_{\text{стокс}}$ — относительные числа молекул, находящихся на уровнях с колебательными квантовыми числами $v=1$ и $v=0$, а $E_{\text{антистокс}}$ и $E_{\text{стокс}}$ — энергии этих уровней. Поскольку $E_{\text{антистокс}} = (\omega + \omega_l) \hbar c$ и $E_{\text{стокс}} = (\omega - \omega_l) \hbar c$, то

$$\frac{I_{\text{антистокс}}}{I_{\text{стокс}}} = \frac{(\omega + \omega_l)^4}{(\omega - \omega_l)^4} e^{-\frac{2\omega_l \hbar c}{kT}} \sim e^{-\frac{2\omega_l \hbar c}{kT}}. \quad (9.21)$$

Из этого выражения видно, что антистоксовские линии значительно слабее соответствующих стоксовских линий; при больших ω (выше 600—700 см^{-1}), антистоксовские линии вообще не проявляются.

Приведенные выше сведения о природе и свойствах спектров комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения показывают, что определение нормальных частот и форм нормальных колебаний, их интенсивности и состояния поляризации становится главной задачей при исследовании связи между структурой и наблюдаемым колебательным спектром.

Число нормальных колебаний с различными частотами, их интенсивность, форма и состояние поляризации определяются прежде всего свойствами симметрии молекулы. Приведем здесь их краткую характеристику.

Симметрия нормальных колебаний

Во многих молекулах атомы в равновесном состоянии расположены симметрично относительно некоторых плоскостей, осей или относительно некоторой точки (центра). Принято говорить в этом случае, что молекула в равновесной конфигурации обладает симметрией по отношению к элементам симметрии: *плоскостям симметрии, осям симметрии, зеркально-поворотным осям и центрам симметрии*.

Плоскость симметрии. Всякая плоскость, проходящая через молекулу, будет плоскостью симметрии, если при отражении в этой плоскости атомы либо остаются на месте, либо одинаковые атомы меняются местами. Плоскость симметрии обычно обозначается буквой σ .

Ось симметрии. Прямая, проходящая через молекулу, будет осью симметрии n -го порядка, если при повороте молекулы на угол $2\pi/n$ происходит лишь обмен местами между некоторыми одинаковыми атомами. Ось симметрии порядка n обозначается буквой C_n .

Зеркально-поворотная ось. Молекула, имеющая зеркально-поворотную ось, преобразуется сама в себя при повороте на угол $\frac{2\pi}{n}$ вокруг оси с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной оси. Зеркально-поворотная ось обозначается символом S_n .

Зеркально-поворотная ось второго порядка эквивалентна центру симметрии, т. е. такой точке, при отражении в которой происходит лишь обмен местами между некоторыми одинаковыми атомами. Центр симметрии обозначается буквой i и иногда называется центром инверсии.

В качестве примера рассмотрим элементы симметрии молекулы аллена $H_2C=C=CH_2$ (рис. 88). Она имеет три оси второго порядка C_2 (взаимно перпендикулярные), одну зеркально-поворотную ось четвертого порядка S_4 (совпадающую с одной осью C_2) и две диагональные плоскости симметрии σ_d (проходящие через ось S_4).

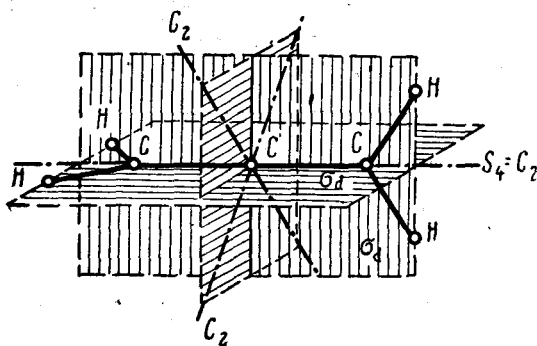


Рис. 88. Элементы симметрии молекулы аллена $H_2C=C=CH_2$

Каждому элементу симметрии соответствуют операции симметрии: повороты и отражения, оставляющие элемент симметрии неизменным и переводящие нормальную конфигурацию молекулы саму в себя. Плоскости симметрии σ соответствует отражение в этой плоскости; оси симметрии n -го порядка соответствуют повороты вокруг оси на угол $\frac{2\pi}{n}$.

Зеркально-поворотной оси симметрии порядка n соответствует поворот на угол $\frac{2\pi}{n}$ и отражение в плоскости, перпендикулярной к поворотной оси. Кроме этих операций вводят еще одну операцию симметрии — так называемую операцию идентичности, или единичную, или тождественную операцию, — соответствующую отсутствию отражения или поворота; эту операцию можно рассматривать как поворот на угол 0° (или $2\pi n$, где n — любое целое число).

Операции симметрии обозначаются теми же символами, что и элементы симметрии.

Атомы одного сорта, меняющиеся местами при операциях симметрии, называются эквивалентными. Многоатомную молекулу можно рассматривать как состоящую из совокупностей эквивалентных атомов. Примером эквивалентных атомов могут быть два атома водорода молекулы воды, три атома водорода молекулы аммиака. Нужно, однако, заметить, что не все атомы одного сорта оказываются эквивалентными. Например, три атома водорода в молекуле H_3C-CCl_3 образуют одну совокупность эквивалентных атомов, три атома хлора — другую совокупность эквивалентных атомов, поскольку они могут преобразоваться друг в друга путем поворота вокруг оси симметрии третьего порядка. Два атома углерода, однако, не являются эквивалентными и не образуют совокупности, так как при операциях симметрии они не могут быть преобразованы один в другой.

Молекулу можно характеризовать некоторым набором элементов симметрии, который определяет группу операций симметрии, перево-

дящих молекулу саму в себя. Принято говорить, что молекула принадлежит к определенной группе симметрии.

Комбинация операций симметрии, при которой по крайней мере одна точка пространства остается без изменений, называется *точечной группой*. Примеры наиболее важных точечных групп приведены в табл. 5.

Таблица 5

Некоторые группы симметрии и элементы симметрии молекул

Группа симметрии	Элементы симметрии
C_2	Одна ось симметрии второго порядка C_2
C_3	Одна ось симметрии третьего порядка C_3
C_i	Центр симметрии $i (\equiv S_2)$
S_6	Одна зеркально-поворотная ось шестого порядка S_6 , одна ось симметрии третьего порядка C_3 , совпадающая с S_6 , центр симметрии i
C_{2v}	Одна ось симметрии второго порядка C_2 , две вертикальные плоскости симметрии σ_v
C_{3v}	Одна ось симметрии третьего порядка C_3 и три вертикальные плоскости симметрии σ_v
$D_2 \equiv V$	Три оси симметрии второго порядка C_2 (взаимно перпендикулярные)
D_3	Одна ось третьего порядка C_3 , три оси второго порядка C_2 (перпендикулярные к C_3)
C_{2h}	Одна ось второго порядка C_2 , одна горизонтальная плоскость симметрии σ_h , центр симметрии $i \equiv S_2$
$D_{2d} \equiv V_d$	Три оси второго порядка C_2 (взаимно перпендикулярные), одна зеркально-поворотная ось четвертого порядка S_4 (совпадающая с одной осью C_2), две диагональные плоскости симметрии σ_d (проходящие через ось S_4)
T_d	Три оси симметрии второго порядка C_2 (взаимно перпендикулярные), четыре оси третьего порядка C_3 , шесть плоскостей симметрии σ , три зеркально-поворотных оси четвертого порядка S_4 (совпадающие с C_2)

Если молекула обладает симметрией, то и все формы ее нормальных колебаний (типы смещений атомов из равновесного состояния) можно также характеризовать определенными свойствами симметрии, так как колебания совершаются около положений равновесия. Каждая форма нормального колебания определенным образом преобразуется при выполнении той или иной операции симметрии. Существуют три случая поведения нормального колебания по отношению к любой операции симметрии: 1) нормальное колебание остается неизменным; 2) оно изменяет знак на обратный; 3) оно переходит в другую форму нормального колебания. В первом случае нормальное колебание оказывается симметричным, во втором — антисимметричным и в третьем — вырожденным колебанием по отношению к данной операции симметрии. Нормальные колебания, симметричные ко всем элементам симметрии, называются полносимметричными, а колебания, вырожденные хотя бы по отношению к какому-либо одному элементу симметрии, называются вырожденными (дважды и трижды в зависимости от числа независимых форм колебаний).

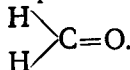
Симметричность нормального колебания по отношению к какому-либо элементу симметрии обозначается обычно буквой *s*, асимметричность — символом *as*, а вырожденность — буквой *e*.

Для более полной характеристики типа симметрии какого-либо нормального колебания по отношению к элементам симметрии, определяющим группу симметрии молекулы, принята следующая система обозначений. Тип симметрии колебания принято обозначать при помощи букв A, B, E, F с дополнительными индексами в виде цифр 1, 2 и букв g, u , а также в виде штрихов, одного или двух. Буквами A и B обозначают невырожденные колебания; буквой E — дважды, а буквой F — трижды вырожденные колебания. Буквой A обозначают колебание, симметричное по отношению к некоторой оси симметрии порядка n ; буквой B — колебание, антисимметричное по отношению к этой оси. Индексы 1 и 2 означают соответственно симметричность и антисимметричность колебания по отношению к плоскости симметрии σ_v , содержащей ось симметрии, к которой относятся обозначения A и B . Один штрих означает симметричность, а два штриха — антисимметричность колебания относительно плоскости симметрии σ_h , перпендикулярной к оси симметрии. Буквы g и u означают соответственно симметрию и антисимметрию относительно центра симметрии. Вырожденные колебания изменяются по закону, отличному от закона преобразования невырожденных колебаний при операциях симметрии, и потому цифровые и буквенные индексы лишь условно обозначают различные типы симметрии.

Правила отбора

Действие операций симметрии на смещенную конфигурацию молекулы можно представить аналитически линейным преобразованием, связывающим смещения атомов при колебании с их равновесным положением. Ряду операций симметрии, составляющих группу симметрии молекулы, можно сопоставить изоморфную группу аналитических преобразований. Используя аппарат теории групп, оказалось возможным вычислить для каждой молекулы, относящейся к определенной группе симметрии, как число частот, соответствующих колебаниям каждого типа симметрии, так и правила отбора. Эти вычисления выполнены и приведены в справочниках (например, у Ландольта и Бернштейна), а также в монографиях, посвященных колебательным спектрам молекул (Герцберг, Маянц). В табл. 6 в качестве примера приведены подобные данные только для невырожденных колебаний. В таблице m означает число совокупностей одинаковых атомов, не лежащих ни на одном из элементов симметрии; m_0 — число атомов, лежащих на всех имеющихся элементах симметрии; m_{xy}, m_{xz}, m_{yz} — числа совокупностей атомов, лежащих на плоскостях xy, xz, yz соответственно, но не лежащих ни на одной из осей, проходящих через эти плоскости; m_2 — число совокупностей атомов, лежащих на оси симметрии второго порядка, но не лежащих в точках пересечения осей с другими элементами симметрии; m_{2x}, m_{2y}, m_{2z} — число совокупностей атомов, лежащих на одной из осей x, y или z , если эти оси являются осями симметрии второго порядка, но не лежащих на всех осях; m_h — число совокупностей атомов, лежащих в плоскости σ_h , но не лежащих на оси, перпендикулярной к этой плоскости.

В качестве примера рассмотрим типы симметрии колебаний молекулы формальдегида



Молекула имеет ось симметрии второго порядка C_2 , вертикальную плоскость симметрии σ_v , совпадающую с плоскостью молекулы, и вертикальную плоскость симметрии, перпендикулярную к плоскости молекулы; следовательно, молекула относится к группе симметрии C_{2v} . Для этого случая $m=0, m_{xz}=1, m_{yz}=0, m_0=2$;

Таблица 6

Число, свойства симметрии и правила отбора основных колебаний

Группа симметрии	Типы симметрии	Число колебаний	Правила отбора	
			инфракрасный спектр	спектр комбинационного рассеяния
C_2	A B	$3m \nrightarrow m_0 - 2$ $3m + 2m_0 - 4$	a a	p dp
$C_i \equiv S_2$	A_g A_u	$3m - 3$ $3m + 3m_0 - 3$	ia a	p v
C_{2v}	A_1 A_2 B_1 B_2	$3m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 - 1$ $3m + m_{xz} + m_{yz} - 1$ $3m + 2m_{xz} + m_{yz} \nrightarrow m_0 - 2$ $3m \nrightarrow m_{xz} \nrightarrow 2m_{yz} + m_0 - 2$	a ia a a	p dp dp dp
C_{2h}	A_g A_u B_g B_u	$3m \nrightarrow 2m_h + m_2 - 1$ $3m + m_h + m_2 + m_0 - 1$ $3m + m_h \nrightarrow 2m_2 - 2$ $3m \nrightarrow 2m_h \nrightarrow 2m_2 \nrightarrow 2m_0 - 2$	ia a ia a	p v dp v
$D_2 \equiv V$	A B_1 B_2 B_3	$3m + m_{2x} \nrightarrow m_{2y} \nrightarrow m_{2z}$ $3m + 2m_{2x} + 2m_{2y} + m_{2z} + m_0 - 2$ $3m + 2m_{2x} \nrightarrow m_{2y} + 2m_{2z} + m_0 - 2$ $3m \nrightarrow m_{2x} \nrightarrow 2m_{2y} \nrightarrow 2m_{2z} + m_0 - 2$	ia a a a	p dp dp dp

Обозначения: a — активна в инфракрасном спектре, ia — неактивна в инфракрасном спектре, p — поляризована, dp — деполаризована, v — запрещена в спектре комбинационного рассеяния.

подсчет по табл. 6 дает, что молекула формальдегида имеет три колебания типа симметрии A_1 , два колебания типа B_1 , одно колебание типа B_2 и не имеет колебаний активных в инфракрасном поглощении типа A_2 . Все типы колебаний проявляются в спектре комбинационного рассеяния; колебания типа A_1 поляризованы, остальные типы колебаний деполаризованы.

§ 39. ХАРАКТЕРИСТИЧНОСТЬ ЧАСТОТ В КОЛЕБАТЕЛЬНОМ СПЕКТРЕ МОЛЕКУЛ

В § 37 и 38 была выяснена природа колебательных спектров молекул. Было установлено, что поглощение, испускание и комбинационное рассеяние света обусловлены колебаниями с одинаковыми частотами (нормальные частоты) всех атомов молекулы; движение отдельных атомов отличается лишь направлением и амплитудой.

Однако при экспериментальном исследовании колебательных спектров было установлено, что некоторые частоты можно привести в соответствие с колебаниями определенных атомов или групп атомов в молекуле. Такие частоты принято называть *характеристическими*. Так, оказалось, что спектры всех парафиновых углеводородов характеризуются наличием нескольких частот в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, кото-

рые относятся к валентным колебаниям $C-H$ -связи в группах CH , CH_2 , CH_3 ; гомологический ряд моноолефинов — углеводородов, содержащих одну двойную связь между атомами углерода, — характеризуется наличием частоты в области 1650 см^{-1} , связанной с валентными колебаниями связи $C=C$; ацетиленовые соединения, для которых характерна тройная связь между атомами углерода, имеют частоту в области 2100 см^{-1} , относящуюся к валентным колебаниям связи $C\equiv C$.

Существование характеристических частот можно понять на основании следующих соображений. Колебания некоторой группы атомов или связей могут быть слабо связаны с колебаниями атомов остальной части молекулы. В этом случае частота колебаний данной группы или связи зависит только от строения этой группы и характера рассматриваемой связи и мало зависит от окружающих их атомов и связей. Вследствие этого ряд различных молекул, содержащих данную группу атомов или связей, в общем случае будет характеризоваться различными колебательными спектрами; однако в каждом из них будет присутствовать одна или несколько одинаковых или почти одинаковых частот, характеристических для данной группы атомов или связей.

После экспериментального обнаружения характеристических частот этот вопрос исследовался в ряде теоретических работ, причем главным образом ставилась задача выяснения условий, при которых наблюдаемая частота колебаний будет характеристической. Теория характеристических частот разрабатывалась также в работах Б. И. Степанова и Л. М. Маянца. Из работы Б. И. Степанова можно вывести два следствия, относящихся к упомянутому выше вопросу.

1) Частоту можно считать характеристической, если ее значение намного отличается от значений всех других частот. Так, например, валентные частоты CH углеводородов, как было показано, лежат в области 2900 см^{-1} ; ближайшие деформационные частоты, связанные с изменением углов HCH и CSH , находятся около 1450 и 1200 см^{-1} соответственно; частоты, связанные с изменением связей $C-C$, располагаются в области ниже 1200 см^{-1} . Таким образом, валентные частоты $C-H$ следует считать характеристическими. Характеристическими также следует считать частоты изменения углов HCH . Они могут взаимодействовать только между собой. Этому же условию удовлетворяют частоты двойных связей $C=C$, $C=O$, $N=N$, $N=O$ и др., лежащие в интервале $1600-1700\text{ см}^{-1}$; частоты тройных связей $C\equiv C$, $N\equiv N$ в области 2100 см^{-1} .

По этому же признаку характеристическими считаются частота 1410 см^{-1} группы $=CH_2$ олефинов; связи $C-Cl$ соответствует частота $\sim 700\text{ см}^{-1}$, $C-Br \sim 600\text{ см}^{-1}$. Наличие всех этих частот в исследуемом спектре является достаточно надежным свидетельством существования в молекуле соответствующих им связей.

2) Характеристическими можно считать частоты, связанные с изменением расстояния между двумя атомами, сильно различающимися по своим массам, например $C-H$, $O-H$ ($\sim 3650\text{ см}^{-1}$), $N-H$ ($3400-3300\text{ см}^{-1}$), $Si-H$ ($2300-2100\text{ см}^{-1}$), $P-H$ ($2440-2350\text{ см}^{-1}$), $S-H$ ($2600-2500\text{ см}^{-1}$) и др.

Установление характеристических частот позволяет, не производя никаких расчетов, определять по спектру присутствие в молекуле различных групп и связей и тем самым устанавливать строение молекулы. Таким образом, существование характеристических частот является основой молекулярного спектрального анализа.

В последнее время для структурного анализа более существенным становится не изучение самих характеристических частот (в большин-

стве случаев они уже установлены), а изучение отклонений от характеристичности. Частота, связанная с изменением какой-либо связи или угла, имела бы во всех молекулах одно и то же значение только при полном отсутствии взаимодействия с другими связями и углами. Эти условия, однако, редко осуществляются в действительности. Колебания, связанные с изменением длины связи или величины угла между связями, всегда в той или иной мере взаимодействуют со смежными связями и углами. Из теории колебаний молекул вытекает ряд следствий о том, какие связи и углы между связями могут взаимодействовать между собой. Их можно формулировать следующим образом.

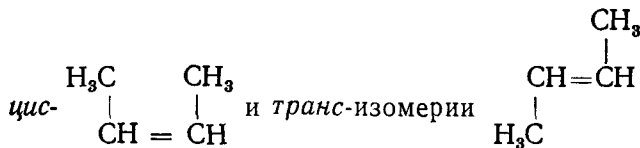
1. Взаимодействуют между собой только те связи, для которых имеется общий атом.

2. Связь взаимодействует только с тем углом между связями, сторону которого она образует. Взаимодействие связи с углами, с которыми она не имеет общих атомов или имеет только один, мало.

3. Колебания, связанные с изменением величины углов между связями, взаимодействуют между собой только в том случае, когда углы имеют общую связь.

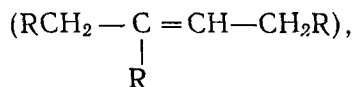
4. Наибольшее взаимодействие колебаний углов между связями и связей встречается у связей $X-H$, где X — любой атом. Чем больше массы атомов, тем меньше взаимодействие.

В гомологическом ряду молекул связь, обладающая характеристической частотой, может быть окружена различными группами атомов и воздействие этих групп на частоту этой связи будет различным. По этой причине значение характеристической частоты в различных молекулах гомологического ряда будет отклоняться от своей приближенной величины. Вследствие этого точное значение частоты, наблюдающейся в спектре, характеризует не только ту или иную связь или угол, но и те связи и углы, которые примыкают к ним, т. е. характеризуют целый комплекс атомов. Эту зависимость можно иллюстрировать поведением частоты двойной связи между углеродными атомами $C=C$ в олефинах. Как уже было упомянуто, частота валентных колебаний связи $C=C$ лежит около 1650 см^{-1} , но ее значение сильно изменяется в зависимости от положения связи в общей структуре молекулы олефина. Если двойная связь находится на краю цепи, то частота двойной связи равна 1648 см^{-1} . Если двойная связь находится между двумя одиночными связями (например, $H_3C-CH=CH-CH_3$), то вследствие появления



в спектре обнаруживаются две частоты 1658 и 1674 см^{-1} . Наличие двойной связи $C=C$ на краю цепи, но около разветвления (например, $RCH_2-C=CH_2$), проявляется частотой с волновым числом несколько

$$\begin{array}{c}
 R \\
 | \\
 RCH_2-C=CH_2
 \end{array}$$
 более высоким, чем 1650 см^{-1} . Двойная связь в середине цепи, но около разветвления



характеризуется волновым числом 1668 см^{-1} . Из рассмотренного примера видно, что по значению частоты в области 1650 см^{-1} можно опре-

делять не только сам факт существования двойной связи, но и ее положение и непосредственное окружение.

Установление существования частоты и измерение ее значения в этой области спектра требуют всего лишь нескольких минут при фотоэлектрической записи спектра комбинационного рассеяния готового образца. Решение этой же задачи методами химического анализа требует затраты многих рабочих дней и зачастую (установление *цис*- и *транс*-изомерии) оказывается необычайно трудным. Этот пример показывает большое значение характеристических частот для изучения строения молекул и иллюстрирует большие возможности спектроскопических методов анализа.

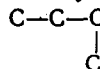
Приведем второй пример, заимствованный нами также из работы Б. И. Степанова, относительно изменения характеристичности частоты связи $\text{C}-\text{Cl}$. В молекуле хлористого метила CH_3Cl ее значение равно 732 см^{-1} ; здесь она характеризует не связь $\text{C}-\text{Cl}$, а именно молекулу хлористого метила. Это следует из того, что при переходе к молекуле хлористого этила $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ значение соответствующей частоты понижается до 656 см^{-1} . При переходе к следующему члену гомологического ряда — к молекуле хлористого пропила $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ — происходит дальнейшее изменение спектра, сохраняется частота 651 см^{-1} , но появляется вторая частота с волновым числом 722 см^{-1} . Они принадлежат к разным поворотным изомерам этой молекулы. Значения этих частот полностью сохраняются у следующих молекул этого гомологического ряда: $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ и т. д. Это означает, что частоты 651 и 722 являются характеристическими частотами не связи $\text{C}-\text{Cl}$, а очень сложного комплекса — $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$. Таким образом, наличие повторяющихся частот в спектрах разных молекул не всегда свидетельствует о том, что данная связь или угол изолированы и изменяются в процессе колебания независимо от других связей и углов. Чаще всего оно показывает, что во всех молекулах данная связь или угол испытывают одинаковое воздействие, т. е. что в данной серии молекул имеется одинаковый комплекс связей и углов, примыкающих к исследуемой связи.

Следует отметить, что характеристичность частот целых комплексов атомов изучена до сих пор недостаточно. Имеется только один ценный пример исследования, основанный на расчете колебательных спектров парафинов. Б. И. Степанов рассчитал и теоретически подробно исследовал характеристичность частот для комплексов связей и углов в спектрах нормальных и разветвленных парафинов. Для нормальных парафинов характерна следующая совокупность волновых чисел: 820—840 (4), 880 (3), 900 (5), 1040 (4), 1065—1080 (3), 1140 (4), 1305 (7). Цифры в скобках означают относительную интенсивность.

Частоты $\text{C}-\text{C}$ углеводородной цепочки не характеристичны. Они весьма сильно взаимодействуют между собой и с частотами деформационных колебаний групп $\text{C}-\text{CH}_2$. Вследствие этого наблюдается значительное изменение частот связей $\text{C}-\text{C}$ при переходе от этана к пропану и от пропана к бутану. При дальнейшем увеличении длины цепочки молекулы вид спектра нормальных парафинов изменяется очень немного; так, например, спектр нормального октана трудно отличить от спектра нормального гептана. Весь спектр в целом является характеристическим спектром углеводородной цепочки. Однако при переходе к разветвленным парафинам в спектре сразу обнаруживаются существенные изменения. Во всех случаях удается найти характеристические частоты, которые, однако, не являются частотами отдельных связей или углов. В молекулах парафиновых углеводородов имеются только два типа связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ и три типа углов $\text{C}-\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{C}-\text{H}$ и

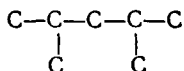
Н—С—Н. Вследствие этого характеристические частоты следует относить к целым комплексам связей С—С и С—Н, ориентированных различным образом друг относительно друга. Проведенный Б. И. Степановым теоретический анализ показал, что одну какую-либо сложную молекулу можно отличить от другой, используя всего лишь несколько частот спектра. Нередко по трем-пяти частотам спектра удается определить структурную формулу молекулы. Ниже приводятся краткие выводы из этого анализа.

Наличие в спектре комбинационного рассеяния частот 1140 и 1170 см^{-1} средней интенсивности однозначно свидетельствует о том, что в молекуле имеется простое разветвление типа



Если в спектре кроме указанных частот имеется также частота 955 см^{-1} , то это указывает, что разветвление находится на краю цепи.

Если в спектре кроме упомянутых первых двух частот находятся интенсивная линия с частотой 955 см^{-1} и частота в области 910—930 см^{-1} , то молекула содержит более сложный комплекс

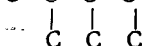


Если вместо частот 1140 и 1170 см^{-1} в спектре обнаружены частоты 1160 и 1190 см^{-1} , то в состав молекулы входит группа



с разветвлениями у соседних атомов.

Дополнительная частота 1175 см^{-1} доказывает наличие комплекса

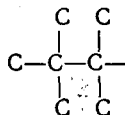


с тремя разветвлениями. Аналогичные характеристические частоты можно приписать и более сложным случаям. Так, например, наличие четвертичного атома

углерода $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ | \\ \text{C} \end{array}$ в молекуле парафина связано с появлением

в спектре двух-трех интенсивных линий с волновыми числами, лежащими в области 1200—1250 см^{-1} . Дополнительная линия с частотой 927 см^{-1} указывает, что данный тип разветвления находится на краю цепи.

Очень существенное значение при анализе спектра имеет частота интенсивного полностью симметричного колебания углеводородной цепи. В спектрах нормальных и разветвленных парафинов с простым разветвлением она находится в области 820—835 см^{-1} и не позволяет отличить одну молекулу от другой. В молекулах со сложным разветвлением интенсивность ее резко уменьшается по мере увеличения степени разветвленности. Область проявления этой частоты составляет 120 см^{-1} (645—765 см^{-1}). Если значение частоты близко к 645 см^{-1} , то оно свидетельствует о наличии двух соседних четвертичных атомов



* Ниже, при рассмотрении спектров парафиновых углеводородов, вместо полной структурной формулы будет использовано обозначение только углеродного скелета молекулы.

Некоторые линии спектра очень хорошо характеризуют длину углеводородной цепи по одну сторону от разветвления. В частности, наличие частоты $890\text{--}895\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о том, что в молекуле имеется две группы CH_2 около разветвления; наличие частот 875 и 895 см^{-1} указывает на три или четыре группы CH_2 около разветвления и т. д.

Наряду со знанием частот и интенсивностей большое значение для интерпретации спектра комбинационного рассеяния и установления структуры молекул по его параметрам имеют данные о степени поляризации.

Теоретическое рассмотрение поляризационных характеристик линий в спектре комбинационного рассеяния, произведенное Плачеком, привело к установлению следующих правил.

1) Интенсивные линии в спектре комбинационного рассеяния соответствуют полносимметричным колебаниям.

2) Для полносимметричных колебаний изотропных молекул кубической симметрии степень деполяризации равна нулю ($\rho = 0$). К этой группе относятся, например, молекулы CCl_4 , SF_6 , CH_4 и др.

3) Для неполносимметричных колебаний любых молекул $\rho = 6/7$.

4) В остальных случаях $\rho > 0$, но $< 6/7$. Эти правила были существенно дополнены работами М. В. Волькенштейна и М. А. Ельяшевича. Ими было показано, что

5) У деформационных симметричных колебаний ρ всегда больше, чем у валентных колебаний той же симметрии.

6) Для любых характеристических валентных колебаний $\rho \leq 0,5$.

Аналогичными характеристиками инфракрасных спектров служат данные о дихроизме полос поглощения. Как указывалось ранее, дихроизм полос поглощения колебательных спектров выводится на основании свойств симметрии молекул; данные о дихроизме приведены в справочниках вместе с правилами отбора.

§ 40. ХАРАКТЕРИСТИЧНОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ В КОЛЕБАТЕЛЬНОМ СПЕКТРЕ МОЛЕКУЛ

Обратимся теперь к рассмотрению вопроса об интенсивности колебательного спектра молекул. Полуклассическая теория интенсивностей в инфракрасном и в комбинационных спектрах была разработана М. В. Волькенштейном и М. А. Ельяшевичем.

Интенсивность инфракрасной полосы поглощения пропорциональна квадрату производной дипольного момента молекулы по нормальной координате, а интенсивность линий в спектре комбинационного рассеяния пропорциональна квадрату производной поляризуемости молекулы α по нормальной координате.

Дипольный момент молекулы может быть представлен суммой дипольных моментов отдельных связей:

$$\vec{\mu} = \sum_n \vec{\mu}_n, \quad (9.22)$$

где μ_n — дипольный момент n -й связи. Если аддитивность дипольных моментов связей сохраняется и при колебании, то производную дипольного момента по нормальной координате Q можно выразить через производные по естественным координатам q_k -изменениям длины валентных связей и γ_s -изменениям валентных углов. Тогда можно написать:

$$I \sim \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q} \right)_0^2 = \left[\sum_k \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q_k} \frac{\partial q_k}{\partial Q} + \sum_s \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \gamma_s} \frac{\partial \gamma_s}{\partial Q} \right]_0^2. \quad (9.23)$$

Аналогично этому при замене μ на α может быть написано выражение для интенсивности в спектре комбинационного рассеяния. Выражение (9.23) показывает, что, решив задачу о колебании атомов в молекуле, можно вычислить относительные интенсивности отдельных полос поглощения, если независимым путем измерен дипольный момент молекулы. На основе этой схемы Волькенштейном и Ельяшевичем были рассчитаны интенсивности и поляризации в спектре комбинационного рассеяния галогенопроизводных метана.

Следствием их теории является то, что те характеристические колебания, в процессе которых изменяется только одна рассматриваемая связь, должны обладать не только характеристическими частотами, но и характеристическими интенсивностями.

В последнее время этот вопрос был рассмотрен Л. М. Свердловым. На основании его работы теоретическую оценку характеристичности интенсивностей можно дать лишь для тех соединений, относящихся к определенному гомологическому ряду, для нескольких членов которого измерены интегральные интенсивности полос поглощения и произведен расчет колебательного спектра. Число таких систем в настоящее время еще очень мало. Однако у рядов молекул, для которых необходимые данные имеются, экспериментальные результаты находятся в соответствии с теорией. Так теоретически было показано, что критерии характеристичности интенсивности выполняются для неплоских деформационных колебаний $\text{C}=\text{H}$ -связей в олефинах типа $\text{RCH}=\text{CH}_2$ с частотами 909 и 992 см^{-1} . Таким образом, эти колебания можно считать в высокой мере характеристическими. Экспериментальные результаты подтверждают это теоретическое заключение (см. табл. 16, стр. 280).

Подобными же свойствами обладают неплоские деформационные колебания $\text{C}=\text{H}$ олефинов ряда $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ с частотой $\nu=890 \text{ см}^{-1}$ (табл. 16).

Критерии характеристичности интенсивности применялись также к исследованию инфракрасных спектров нормальных парафинов. Рядом авторов было показано, что колебания группы CH_3 (антисимметричное валентное $\nu\sim 2960 \text{ см}^{-1}$, симметричное и антисимметричное деформационное $\nu\sim 1380$ и 1450 см^{-1}) и группы CH_2 (антисимметричное валентное $\nu=2926 \text{ см}^{-1}$ и деформационное колебание $\delta=1463 \text{ см}^{-1}$) характеристичны по частоте. Условия характеристичности интенсивности для этих колебаний также выполняются и, следовательно, соответствующие им интегральные интенсивности инфракрасных полос поглощения должны быть характеристичны. Экспериментальные результаты полностью подтверждают этот вывод для ряда нормальных парафинов. Ряд авторов использовал интегральные интенсивности этих полос для количественного структурного анализа.

Результаты экспериментальных исследований характеристичности интенсивности и поляризации линий в спектре комбинационного рассеяния будут рассмотрены ниже, в главе 13.

Изложенные здесь основные характеристики колебательных спектров наглядно показывают широкие возможности определения строения молекул и установления состава вещества по их колебательному спектру. В главе 12 будут рассмотрены колебательные спектры некоторых классов органических молекул с точки зрения применения их для целей молекулярного спектрального анализа; там же будут изложены практические методы анализа.

ОСНОВЫ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

§ 41. ЗАКОНЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА. СПОСОБЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Законы поглощения света. Молекулярный анализ с помощью спектров поглощения основан на использовании законов поглощения света. Формальное выражение этих законов одинаково для излучения любых частот, от инфракрасных до ультрафиолетовых.

Рассмотрим наиболее простой случай, когда лучи монохроматического света проходят через поглощающее вещество параллельным пучком, причем ослабление света определяется только числом поглощающих молекул, находящихся на пути лучей, и не зависит от абсолютной величины потока, а также от взаимного влияния молекул. В более сложных случаях требуются дополнительные расчеты, при которых используются законы ослабления пучка параллельных лучей. Первый из законов поглощения, открытый французским ученым Бугером (1729 г.) и подробно проанализированный Ламбертом (1760 г.), можно формулировать следующим образом: каждый бесконечно тонкий слой внутри однородной среды поглощает определенную долю входящего в него потока излучения, пропорциональную его толщине. Вторая закономерность была установлена Бером (1852 г.): поглощение данным тонким слоем однородной среды пропорционально числу содержащихся в нем поглощающих молекул, а следовательно также числу их в единице объема среды, т. е. их концентрации. Установленные опытным путем Бугером, Ламбертом и Бером закономерности можно выразить одним математическим выражением:

$$\frac{dl}{I} = -\alpha C dl, \quad (10.1)$$

где α — *показатель поглощения света*, рассчитанный на единицу концентрации вещества и на единицу толщины слоя, — константа, не зависящая от интенсивности падающего света и концентрации вещества (но зависящая от длины волны света). Если концентрацию C выразить числом молекул в одном кубическом сантиметре, то размерность α выразится в см^2 , поскольку $\frac{dl}{I}$ — отвлеченное число, а размерность про-

изведения $C \cdot dl$ выразится в $\frac{1}{\text{см}^3} \cdot \text{см} = \frac{1}{\text{см}^2}$.

Интегрируя выражение (10.1) от 0 до l , получим:

$$I = I_0 e^{-\alpha C l} \quad (10.2)$$

закон Бугера — Ламберта — Бера. Предположение о пропорциональности $\frac{dI}{I}$ концентрации имеет приближенный характер. Оно справедливо для газов при малых давлениях и для растворов при малых концентрациях. Когда происходит сближение молекул при увеличении давления газа или увеличении концентрации раствора C , показатель поглощения α обычно начинает изменяться вследствие физико-химического взаимодействия молекул.

Независимость поглощательной способности молекул α от энергии светового потока выполняется для большинства веществ в очень широких пределах. С. И. Вавиловым в 1920 г. было показано строгое выполнение этого закона для жидких растворов красителей при изменении величины светового потока в 10^{19} раз; от крайне малого значения (10^{-11} эрг/см² сек), соответствующего порогу зрительного восприятия, до предельно большой величины (10^8 эрг/см² сек) — энергии прямых солнечных лучей.

В случае невозможности установить значение C поглощение относят к слою единичной толщины, полагая $\alpha C = k$, т. е. $I = I_0 e^{-kl}$ или

$$\ln \frac{I_0}{I} = kl \quad (10.3)$$

закон Бугера — Ламберта. В этом случае величину k называют показателем поглощения, отнесенным к слою единичной толщины.

Как было упомянуто выше, закон (10.2) справедлив только для монохроматического излучения; кроме того, в качестве I_0 рассматривался световой поток, только что вступивший в исследуемый слой вещества, а в качестве I — покидающий его. I_0 обычно не равно интенсивности излучения i_0 , падающего на поверхность твердого образца или на поверхность кюветы с раствором, так же как I не равно интенсивности i излучения, вышедшего из твердого образца или из слоя раствора. Это неравенство обусловлено уменьшением измеряемых величин i_0 и i вследствие отражения при переходе излучения в среду с другим коэффициентом преломления. Кроме того, интенсивность может уменьшаться и вследствие поглощения окошками кюветы и растворителя.

Задача спектрофотометрии состоит в определении I_0 и I или $\frac{I}{I_0}$ по измеряемым значениям i_0 и i или $\frac{i}{i_0}$. Она решается не расчетом потерь света вследствие отражения окошками кюветы или поглощения растворителем, а экспериментально, автоматическим исключением этих влияний. В случае твердых тел $\frac{I}{I_0}$ определяют при помощи измерения величин $i^{(1)}$ и $i^{(2)}$ для двух образцов различной толщины l_1 и l_2 . Если l_1 больше l_2 и $l_1 - l_2 = l$, то при условии, что поверхности обоих образцов имеют одинаковые коэффициенты отражения:

$$\frac{i^{(1)}}{i^{(2)}} = \frac{i_0 e^{-\alpha l_1}}{i_0 e^{-\alpha l_2}} = e^{-\alpha l} = \frac{I}{I_0}.$$

Этот метод применим также при измерении поглощения жидкостями.

В случае измерения поглощения растворами необходимо исключить также поглощение, обусловленное растворителем. Для этой цели обычно используют две тождественные кюветы. Одну из них заполняют раствором, а другую — растворителем. Если отсутствует взаимо-

действие между исследуемым веществом и растворителем и если оптические параметры обеих кювет одинаковы, то измеренное отношение

$$\frac{i_{\text{(раствор)}}}{i_{\text{(растворитель)}}} = \frac{i_0 e^{-kl} e^{-\alpha Cl}}{i_0 e^{-kl}} = e^{-\alpha Cl} = \frac{I}{I_0}$$

для исследуемого растворенного вещества (здесь k — показатель поглощения растворителя, а α — показатель поглощения исследуемого вещества).

Способы представления спектрофотометрических величин. В аналитической литературе пользуются написанием закона Бугера—Ламберта—Бера в экспоненциальной форме (10.2) или в логарифмическом виде

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha Cl. \quad (10.4)$$

Если вместо натуральных логарифмов использовать десятичные логарифмы, то уравнение (10.2) будет иметь вид:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\alpha' Cl}, \text{ или } \lg \frac{I_0}{I} = \alpha' Cl, \quad (10.5)$$

где α' называют *десятичным показателем поглощения* на единицу концентрации C вещества. Эту величину называют также *коэффициентом поглощения*, или *экстинкцией*. Термин *экстинкция* рекомендован к употреблению Международной комиссией по молекулярной спектроскопии. Величины α и α' связаны соотношениями $\alpha = 2,303 \alpha'$ и $\alpha' = 0,4343 \alpha$. Отношение светового потока, прошедшего через тело, к потоку, упавшему на тело $\frac{I}{I_0}$, называют *коэффициентом пропускания* (иногда — *пропусканием*) и обозначают буквой T . Величину отношения потока излучения, поглощенного данным телом, к потоку излучения, упавшего на него $\frac{I_0 - I}{I_0} = (1 - T)$, называют *коэффициентом поглощения*. Обратный логарифм коэффициента пропускания называют *оптической плотностью* D .

Таким образом,

$$\frac{I}{I_0} = T, \quad (10.6)$$

$$D = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} = \alpha' Cl. \quad (10.7)$$

Концентрацию вещества C выражают в различных единицах. Для газов (и растворов) ее можно выражать числом n молекул в 1 см^3 . Соответствующий этому случаю показатель поглощения γ называют *молекулярным* и относят к одной молекуле. Концентрацию растворенного вещества выражают также числом C грамм-молей в 1 литре раствора. В этом случае показатель поглощения принято обозначать буквой ϵ и называть *молярным* показателем поглощения. Численное соотношение между обоими коэффициентами можно получить из соотношения

$$\gamma n = \epsilon C, \text{ или } \frac{\epsilon}{\gamma} = \frac{n}{C} = \frac{6,06 \cdot 10^{23}}{1000} \approx 6 \cdot 10^{20},$$

или

$$\epsilon = 6 \cdot 10^{20} \gamma; \quad \gamma = 1,6 \cdot 10^{-21} \epsilon. \quad (10.8)$$

Толщину поглощающего слоя вещества выражают в сантиметрах. В некоторых работах, например в исследованиях по люминесценции красителей, концентрацию m красителя выражают в граммах на 1 см^3 раствора. Соответствующий этому случаю выражения

$$\epsilon C = am, \text{ или } \alpha = \frac{\epsilon C}{m} = \frac{1000}{M} \epsilon, \quad (10.9)$$

где M — молекулярный вес красителя.

При количественном молекулярном спектральном анализе удобно пользоваться оптической плотностью $D_\lambda = \epsilon_\lambda C l$ вследствие того, что оптическая плотность жидкого раствора, состоящего из нескольких не взаимодействующих компонентов, равна сумме оптических плотностей этих компонентов, например в случае двухкомпонентного раствора:

$$D_\lambda = \epsilon_\lambda^{(1)} C^{(1)} l + \epsilon_\lambda^{(2)} C^{(2)} l = D_\lambda^{(1)} + D_\lambda^{(2)}, \quad (10.10)$$

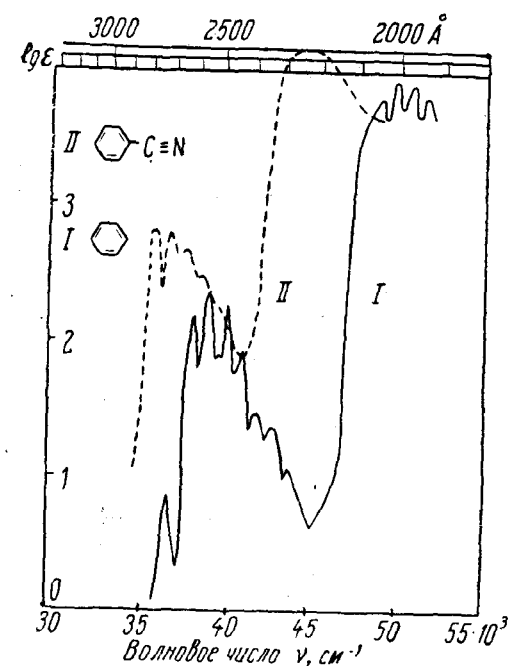


Рис. 89. Электронные спектры бензола (I) и бензонитрила (II) в гексане

где $\epsilon_\lambda^{(1)}$ и $\epsilon_\lambda^{(2)}$, $C^{(1)}$ и $C^{(2)}$ — показатели поглощения и концентрации первого и второго компонентов смеси, $D_\lambda^{(1)}$ и $D_\lambda^{(2)}$ — оптические плотности для длины волны λ , а l — толщина слоя в сантиметрах.

Чтобы получить оптические характеристики вещества, определяют показатель поглощения для ряда значений длин волн (или волновых чисел). С этой целью при помощи спектрофотометра измеряют отношение $\frac{I_{0\lambda}}{I_\lambda}$, а затем по известным значениям C и l вычисляют значения

$$\epsilon_\lambda = \frac{1}{Cl} \ln \frac{I_{0\lambda}}{I_\lambda} \text{ (или } \ln \epsilon_\lambda \text{)}. \text{ По полученным данным строят кривую}$$

зависимости ϵ от λ (или ν). Она представляет спектр поглощения вещества. В электронных спектрах органических веществ при изменении длины волны происходит изменение показателя поглощения на несколько порядков единиц. В этом случае спектральную кривую поглощения выражают в координатах $\lg \epsilon$, λ (или ν). На рис. 89 представлены типичные кривые поглощения органических молекул.

Однако при изучении электронных спектров поглощения молекул (видимая и ультрафиолетовая области спектра) пользуются также и другими способами представления спектрофотометрических величин. Так, при изучении красителей пользуются спектральными кривыми пропускания $\frac{I}{I_0}$ в зависимости от длины волны или волнового числа

вследствие того, что именно пропущенный или отраженный свет определяет цвет органических красителей. В этом случае специалисты быстро привыкают связывать форму соответствующих кривых с цветом образца. Кроме того, эти данные служат основой для вычисления цветовых характеристик. Подобные кривые приведены на рис. 90, где по оси абсцисс отложены длины волн, а по оси ординат — пропускание в процентах.

Применение величин, характеризующих оптическую плотность, например ϵ , изменяет масштаб на ординате, вследствие чего максимумы становятся более определенными, что облегчает их измерение

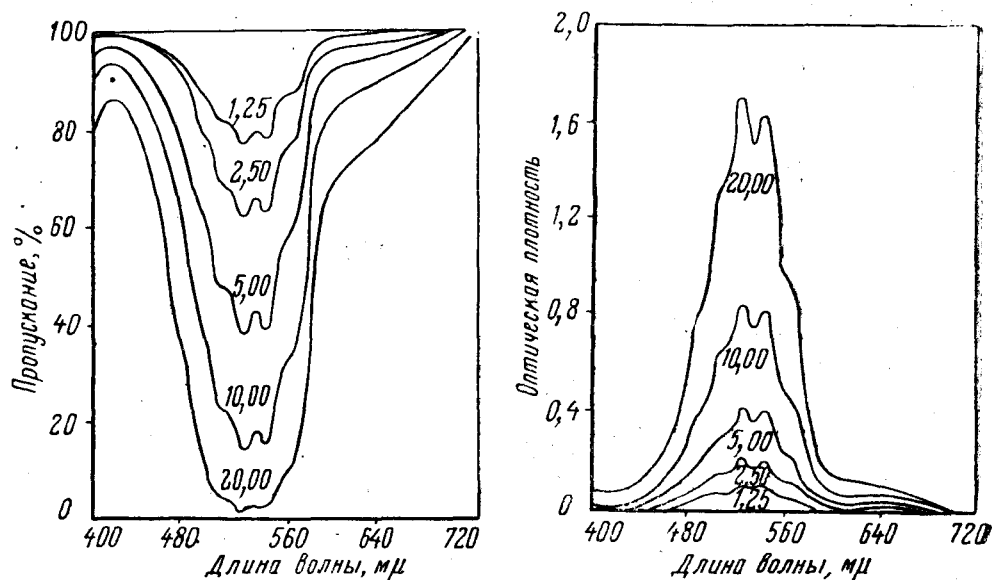


Рис. 90. Спектры растворов перманганата калия в подкисленном водном растворе. Цифры на кривых означают относительную концентрацию

(рис. 90). Кроме того, в этом случае облегчается переход от одной толщины слоя к другой, если это нужно, так как оптическая плотность линейно зависит от толщины.

Кривые $D(\lambda)$ часто значительно отличаются по форме для различных толщин слоя или концентраций раствора. Если наносить $\lg D(\lambda)$, то все кривые для одного и того же вещества будут иметь одинаковую форму независимо от толщины слоя или концентрации раствора (если для него выполняется закон Бугера—Ламберта—Бера). Это следует из соотношения

$$D(\lambda) = \epsilon(\lambda) Cl; \quad \lg D(\lambda) = \lg Cl + \lg \epsilon(\lambda).$$

Так как первый член правой части не зависит от λ , то форма кривой $\lg D(\lambda)$ определяется лишь $\lg \epsilon(\lambda)$. При изменении l или C кривая $\lg D(\lambda)$ только перемещается вверх или вниз по отношению к оси абсцисс параллельно самой себе. В некоторых лабораториях этот тип кривых применяется для получения стандартных данных и для отождествления веществ. Кривые для одинаковых веществ совпадают при наложении. Особенно полезен этот способ при изучении красителей, когда необходимо знать оттенок и интенсивность окраски. Последние легко определяются по изменению формы кривой и ее положения.

При исследованиях колебательных спектров в инфракрасной области исследуемые слои должны быть очень тонкими, от долей микрона до нескольких микронов. Измерение таких толщин сопряжено с большими затруднениями. По этой причине спектральные характеристики вещества в инфракрасной области спектра представляют большей частью в форме кривых пропускания в зависимости от длины волны или волнового числа (рис. 91).

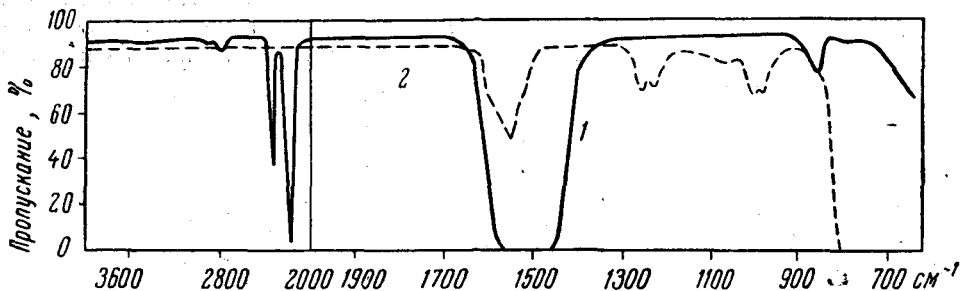


Рис. 91. Спектры пропускания: 1 — сероуглерод; 2 — четыреххлористый углерод; толщина слоя каждого вещества 0,1 мм

При исследовании вопросов, относящихся к теории колебательных спектров, полосы поглощения принято характеризовать интегральным поглощением A , определяемым площадью, которая ограничивается контуром полосы поглощения и линией 100%-ного пропускания:

$$A = \frac{1}{nl} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) d\nu. \quad (10.11)$$

Здесь l — толщина поглощающего слоя в сантиметрах, n — концентрация (число молекул в см^3), ν — частота в сек^{-1} . Размерность единицы абсолютного интегрального поглощения равна $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1} \text{ молекула}^{-1}$.

Соответствующую практическую величину интегрального поглощения, используемую в некоторых случаях для целей количественного спектрального анализа, определяют выражением

$$A = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon_{\nu} d\nu$$

(где $\epsilon_{\nu} = \frac{1}{lc} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)$, c — концентрация в моль/л , l — в см , ν , ν_1 , ν_2 — в см^{-1}); размерность этой единицы равна: $\text{моль}^{-1} \text{ см}^{-2} \text{ л}$.

Полоса поглощения характеризуется «полушириной» γ , равной ширине контура полосы в ординате, соответствующей половине интенсивности в максимуме (рис. 92).

§ 42. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ ПРИЧИНЫ ОТКЛОНЕНИЙ ОТ ЗАКОНА БУГЕРА — ЛАМБЕРТА — БЕРА

Физико-химические причины. Как было указано выше, показатель поглощения ϵ может зависеть в некоторой мере от концентрации вещества, так как закон Бугера—Ламберта—Бера точно выполняется только для сред, в которых поглощающими центрами являются молекулярные образования (агрегаты молекул, отдельные молекулы или

ионы) только одного сорта. Если при растворении вещества природа поглощающих образований будет изменяться, например, вследствие диссоциации или ассоциации, то показатель поглощения будет неодинаковым для различных концентраций вещества.

В качестве первого примера такого рода изменений рассмотрим процессы полимеризации, которые могут наступать при переходе от низких к высоким концентрациям раствора. На рис. 93 представлены спектры поглощения растворов формилвиолета различной концентрации. Произведение толщины слоя на концентрацию для кривых 1 и 2 в данном опыте было одним и тем же. Если бы показатель поглощения в обоих случаях оставался одинаковым, то кривые должны были бы совпасть. На рисунке они не совпадают вследствие полимеризации. Растворы формилвиолета различной концентрации обладают одним и

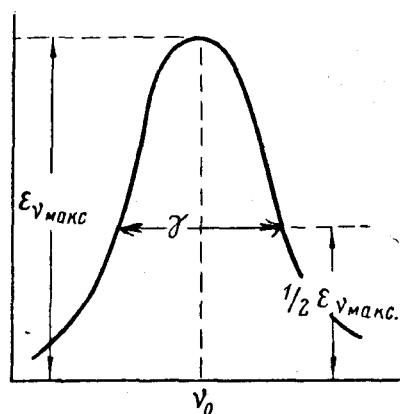


Рис. 92. Контур полосы поглощения

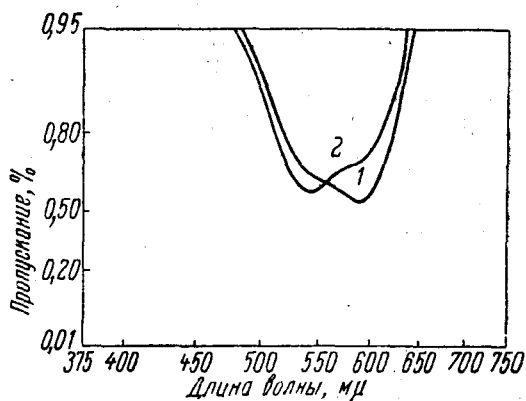


Рис. 93. Влияние концентрации формилвиолета на пропускание

тем же показателем поглощения только при длине волны 558 мμ. Такая точка в спектре называется изобестической.

С целью избежания ошибок, обусловленных указанными выше причинами, перед началом любой аналитической работы следует убедиться в выполнении закона Бугера—Ламберта—Бера. Простой проверкой этого наряду с измерением спектров поглощения для различных концентраций, но с одинаковым значением произведения Cl , является построение спектрофотометрических характеристик D в $f(C)$. Для этого определяют оптические плотности различных концентраций раствора при длине волны, соответствующей максимуму оптической плотности. Если длина волны максимума поглощения по каким-либо причинам недоступна для использования, то измерения производят при длине волны, возможно более близкой к максимуму.

Следует заметить, что измерение оптической плотности можно проводить также и в минимуме поглощения; необходимая точность решения задачи в этом случае достигается изменением толщины поглощающего слоя в значительно большем диапазоне. Этот метод используется в колориметрии (см. главу 16).

Результаты измерений наносят на график; по оси ординат откладывают значения D , а по оси абсцисс — концентрации растворов. Если построение дает прямолинейную зависимость, то закон Бугера—Ламберта—Бера выполняется. Отклонение от прямой будет свидетельство-

вать о невыполнении этого закона. В этом случае для решения аналитических задач переходят к более низким концентрациям растворов или измерения производят в изобестической точке, или же, наконец, разрабатывают такой метод, при котором используются небольшие интервалы изменения концентраций.

Второй причиной, вызывающей возникновение отклонений от закона Бугера, может служить смещение равновесия между диссоциированными компонентами растворенных веществ. Для получения воспроизводимых результатов в этих случаях необходимо строго контролировать концентрацию водородных ионов в растворе, обычно характеризующую водородным показателем $pH = -\lg C_{H^+}$.

В качестве иллюстрации влияния pH раствора на характер спектра пропускания, которое интересно с методической точки зрения, можно указать на систему хромат—бихромат. Эта система часто используется для получения постоянных визуальных стандартов при колориметрических методах анализа и для проверки спектрофотометров. На рис. 94 приведены спектры пропускания раствора двуххромовоокислого калия в зависимости от pH раствора. Резкое изменение спектров указывает на необходимость измерения pH при использовании этих растворов в качестве колориметрических стандартов. Изменение цвета растворов ионов бихромата при разбавлении их водой, по-видимому, связано со смещением равновесия системы, которое можно представить следующим образом:

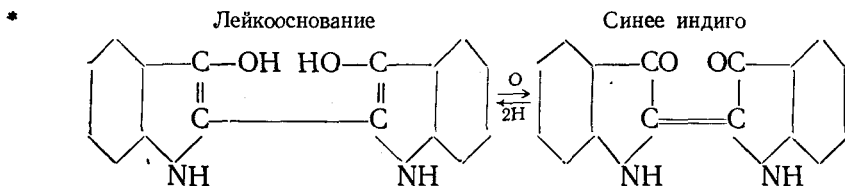


Спектр поглощения раствора может также изменяться в результате окисления молекул исследуемого вещества присутствующим в растворе кислородом. Это явление наблюдается при работе с некоторыми красителями. Известна, например, легкая окисляемость бесцветных растворов лейкооснований кубовых красителей*; точно так же хиноноимидные красители (метиленовый синий) настолько легко окисляются в щелочной среде, что превращаются в основные красители иногда с потерей замещающей алкильной группы. Весьма сильные изменения спектра могут происходить до исследования у фоточувствительных веществ, а также во время самих измерений под действием используемых в опыте лучей света.

Для избежания ошибок во втором случае исследование ведут в слабых световых потоках и по возможности в неактивной области.

При исследовании спектров поглощения следует заботиться о чистоте препаратов, так как в некоторых случаях присутствие даже небольших примесей может вызывать комплексообразование и изменение спектров.

Инструментальные причины. Как было указано выше, закон Бугера—Ламберта—Бера справедлив для монохроматического излучения. В большинстве современных спектрофотометрических приборов используются источники излучения с непрерывным распределением



энергии по спектру. Это обстоятельство исключает возможность пользоваться строго монохроматическим излучением при конечной ширине щелей спектрофотометра. Если спектральная ширина выходной щели спектрометра (т. е. участок спектра, который она выделяет в фокальной плоскости коллиматора) больше полуширины полосы поглощения, то при регистрации узких полос будет существовать быстрое изменение показателя поглощения по ширине щели. Такой прибор не в со-

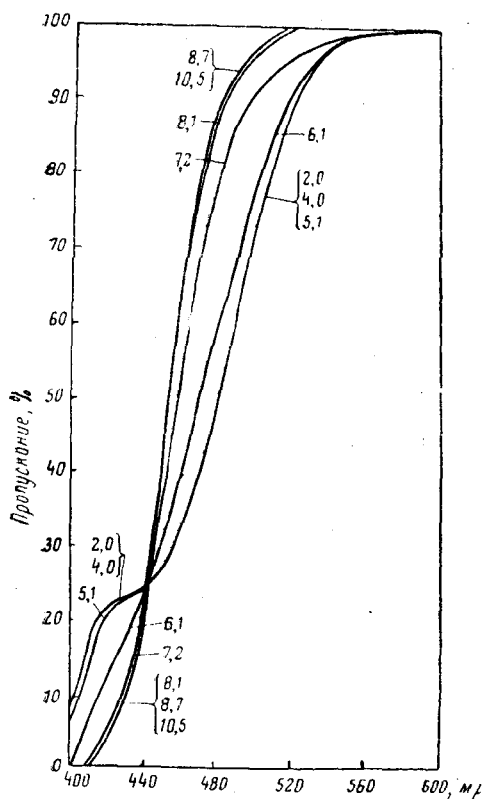


Рис. 94. Влияние pH на пропускаемость раствора двухромовокислого калия. Значения pH указаны на кривых

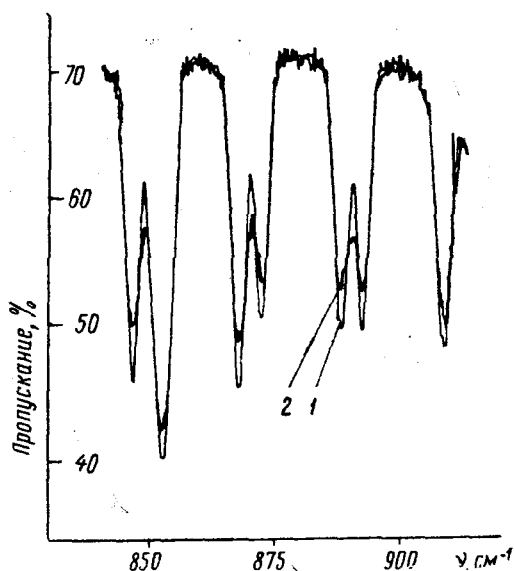


Рис. 95. Спектры поглощения паров аммиака, полученные при различных ширинах щели

стоянии регистрировать истинные значения оптической плотности: его показания соответствуют усредненному значению плотности на участке спектра, выделяемом щелью. Контур полосы поглощения, записанный с помощью такого спектрофотометра, будет отличаться от

истинного, который можно было бы получить при использовании весьма узкой щели. Влияние ширины щели на контур и интенсивность полосы поглощения показано на рис. 95, где приведены спектры поглощения паров аммиака, измеренные на спектрофотометре ИКС-14. Одна из кривых (1) получена при оптической ширине щели $6,1 \text{ см}^{-1}$, а другая (2) — при ширине щели $6,9 \text{ см}^{-1}$. Как видно из рисунка, максимальная разница в форме контура получается в тех местах, где имеется наибольшее изменение показателя поглощения.

Теоретические расчеты показывают, что при использовании ширины щели, равной полуширине истинной полосы пропускания, истинная и экспериментально найденная оптическая плотность ($D_{\text{макс}}$) могут различаться на 20%. Однако эта разность при измерении интегрального поглощения снижается до 2—3%; уменьшение интенсивности в пике,

обусловленное конечной шириной щели, грубо компенсируется возрастанием ширины полосы.

В большинстве случаев аналитической практики для избежания ошибок, связанных с немонохроматичностью светового потока, пользуются по возможности наиболее узкими щелями прибора. В видимой и ультрафиолетовой областях спектра, там, где это возможно по условиям задачи, предпочтительно пользоваться источниками излучения, дающими линейчатый спектр, применение которых позволяет исключить влияние этих ошибок (лампы с дуговым разрядом в парах ртути, натрия, кадмия, таллия, цинка, свинца и др.; отечественные лампы типа Озира).

В последнее время все настоятельнее возникает необходимость в определении значений истинного интегрального поглощения полос различных молекул как в частных случаях молекулярного анализа, так и при исследовании строения молекул. Особенное значение эта проблема имеет для инфракрасной области спектра. Она будет рассмотрена в следующей главе.

ТЕХНИКА ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Для целей молекулярного спектрального анализа по инфракрасным спектрам поглощения используют обычно область спектра от 1 до 25 μ и значительно реже — область от 25 до 50 μ . Измерение спектров поглощения производят при помощи спектрометра или спектрофотометра, которые обычно состоят из нескольких основных узлов. Такими узлами являются: 1) источник излучения, 2) монохроматор, 3) приемник инфракрасного излучения, 4) измерительный и регистрирующий прибор, 5) держатель образцов или кювета для жидких и газообразных веществ. В дальнейшем приводится описание этих узлов.

§ 43. ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ

Для измерения спектров поглощения необходим источник инфракрасного излучения с непрерывным спектром. Этому требованию удовлетворяют накаливаемые твердые тела с температурой от 1500° K и выше. Излучение таких источников по относительному распределению интенсивности приближенно соответствует закону Планка для излучения абсолютно черного тела. Как известно, интенсивность его излучения достигает максимума, а затем очень быстро уменьшается при переходе от коротковолновой в длинноволновую область спектра. Так, тело накаливания при температуре 1800° K имеет максимум интенсивности излучения при длине волны около 1,5 μ , при длине волны в 5 μ интенсивность на единичный спектральный интервал уменьшается в 7 раз, при 10 μ — в 70 раз, при 50 μ — в 40 000 раз по отношению к максимуму. Такой характер распределения интенсивности неудобен при практическом использовании источников вследствие того, что интенсивность их излучения в длинноволновой области спектра становится очень малой; кроме того, возникают затруднения при устранении рассеянного излучения более коротких длин волн. Большой вред рассеянного излучения с длинами волн из области максимума яркости становится ясным из следующего сопоставления: если на неселективный приемник излучения в виде рассеянного света попадает только 1% излучения, источником которого служит черное тело с температурой 1800° K ($\lambda_{\text{макс}} = 1,5 \mu$), то его действие в области спектра около 12 μ будет одинаковым с воздействием на приемник измеряемого излучения того же источника.

В настоящее время в инфракрасной области спектра используются главным образом два типа источников излучения, накаливаемых электрическим током: штифт Нернста и силитовый стержень.

Штифт Нернста удобен в эксплуатации вследствие своей высокой излучательной способности в инфракрасной области спектра и легкости стабилизации электрического тока, необходимого для его накаливания. Штифт представляет собой стерженек, изготовленный из тонко размельченной смеси окислов циркония, тория, церия и др. Смесь этих окислов особым образом цементируется и прессуется. Для накаливания стержня электрическим током на его концах зацементированы платиновые проволочки с целью осуществления контакта. Штифт Нернста имеет большой отрицательный температурный коэффициент электрического сопротивления. По этой причине до разогревания штифта электрическим током его первоначально разогревают пламенем горелки или другим способом для снижения сопротивления. При температуре около 1000° сопротивление штифта снижается настолько, что при обычном рабочем напряжении сила тока становится достаточной для его накаливания. Для избежания перегорания штифта в цепь его питания включаются балластное сопротивление и регулятор напряжения.

При температуре около 1500°C спектральное распределение энергии, излучаемой штифтом, почти совпадает с распределением энергии абсолютно черного тела той же температуры. При более низких температурах коротковолновой конец кривой испускания сильно изменяется вследствие избирательного излучения отдельных окислов.

Силитовый стержень, называемый иногда глобаром, готовится из карбида кремния. Он обладает небольшим отрицательным температурным коэффициентом электрического сопротивления. Диаметры стержней значительно больше, чем у штифта Нернста, поэтому их проводимость достаточно высока для накаливания без внешнего подогревания. Для обеспечения контакта между стержнем и подводющим ток проводником концы стержней утолщаются, покрываются металлом (серебром или алюминием) и обжимаются специальным металлическим хомутиком. В табл. 7 сопоставлены некоторые характерные данные относительно штифта Нернста и силитового стержня.

Таблица 7
Характеристики штифта Нернста и силитового стержня

	Штифт Нернста	Силитовый стержень
Длина	15 мм	100 мм
Диаметр	1,5 мм	4—6 мм
Рабочее напряжение . . .	100 в	35—50 в
Сила тока	0,5—0,9 а	3—5 а
Мощность	50 вт	150—250 вт
Температура	1600—1700°	1200°
Длина волны максимума излучения	1,4 м	1,8 м

Как видно из таблицы, мощность, потребляемая штифтом Нернста, значительно ниже мощности, необходимой для накаливания силитового стержня. Сила тока для штифта также значительно ниже, чем для силитового стержня. Последнее свойство является преимуществом для штифта, так как значительно облегчает стабилизацию его питания. Радиационные свойства штифта Нернста и силитового стержня несколько отличаются между собой. Штифт Нернста по сравнению с

глобаром имеет повышенную яркость в коротковолновой инфракрасной области, и, наоборот, излучательная способность силитового стержня выше в длинноволновой области спектра ($\lambda > 10 \mu$).

§ 44. МОНОХРОМАТОРЫ

В качестве оптической системы спектрометров для инфракрасной области спектра употребляются только монохроматоры. Это обусловлено главным образом двумя обстоятельствами: приемниками излучения и большой шириной спектральной области.

Для обнаружения и регистрации инфракрасного излучения используются главным образом тепловые приемники излучения (термоэлементы, болометры и др.), для близкой инфракрасной области могут быть использованы также фотосопротивления и фотоэлементы. Эти приемники излучения, в отличие от фотографической пластинки, не способны одновременно регистрировать излучение каждого малого спектрального интервала в широкой области спектра.

В оптической системе монохроматоров, предназначенных для инфракрасной области спектра, в качестве фокусирующих элементов используются только зеркала. Их применение обусловлено невозможностью изготовления линз, которые могли бы одновременно применяться в различных участках широкой области спектра. В качестве коллиматорных объективов обычно служат сферические или параболические зеркала. Положительные свойства первых заключаются в том, что они не имеют хроматической аберрации, а параболические зеркала свободны также и от астигматизма.

В качестве диспергирующих систем в инфракрасных монохроматорах употребляются как призмы, так и дифракционные решетки. Однако для аналитических задач используются в большинстве случаев спектрометры с призмёнными системами. Они просты в употреблении, а их разрешающая способность пока удовлетворяет потребности аналитической практики.

Однако, как будет указано ниже, приборы этого типа не способны непосредственно регистрировать истинные значения некоторых параметров колебательного спектра ($D_{\nu_{\max}}^{\text{ист}}, A, \gamma$), вследствие этого в настоящее время ощущается необходимость дальнейшего усовершенствования инфракрасных спектрометров.

Для изготовления призм, прозрачных для инфракрасного излучения, используются главным образом монокристаллы галоидных солей щелочных и щелочноземельных элементов.

В табл. 8 приведены области прозрачности призм из различных материалов.

Стекланные и кварцевые призмы применяются в ближайшей инфракрасной области от границы видимого спектра до 4000 см^{-1} (стекло) и до 3400 см^{-1} (кварц), где наблюдаются полосы поглощения, соответствующие оборотам и составным частотам колебаний групп XH , где $\text{X}=\text{C}, \text{N}, \text{O}$ и др. В области выше 6500 см^{-1} лучшие результаты дает стекло, ниже 6500 см^{-1} — кварц.

С призмой из фтористого лития (LiF) можно проводить измерения излучения в широкой области спектра $10\,000\text{—}1700 \text{ см}^{-1}$. Однако наибольшая дисперсия призмы приходится на область спектра $4000\text{—}1700 \text{ см}^{-1}$; выше 4000 см^{-1} дисперсия LiF меньше дисперсии стекла и кварца. В основной рабочей области $4000\text{—}1700 \text{ см}^{-1}$ фтористый литий имеет сравнительно высокую дисперсию; это дает возмож-

Таблица 8

Материалы для изготовления призм и окошек для инфракрасной области спектра

Материал	Область прозрачности для призм, μ
Стекло	до 2,5
Кварц	3,5
Фтористый литий	6
Фтористый кальций (флюорит)	9
Хлористый натрий (каменная соль)	15
Хлористый калий (сильвин)	21
Бромистый калий	27
Хлористое серебро (только для окошек)	28
Бромид калия	40
Иодистый цезий	55

ность получать высокую разрешающую способность и точность измерений.

Призмы из хлористого натрия (каменная соль) наиболее часто применяются при решении аналитических задач, так как они охватывают более широкий интервал, чем призмы из других материалов; с их помощью можно вести исследования в области спектра от 4000 до 660 см^{-1} . Однако относительно высокая дисперсия этих призм начинается ниже 2000 см^{-1} ; выше 2000 см^{-1} дисперсия NaCl в 6—8 раз ниже дисперсии LiF.

В области спектра от 2000 до 1100 см^{-1} применяются также флюоритовые призмы (CaF_2); в этой области спектра их дисперсия приблизительно в четыре раза выше дисперсии призм из хлористого натрия.

Призмы из сильвина (KCl) имеют относительно узкую рабочую область, от 1000 до 500 см^{-1} . Они позволяют продвинуться дальше в область низких частот только на 160 см^{-1} по сравнению с призмами из хлористого натрия.

Призмы из бромистого калия (KBr) используются главным образом в области от 1000 до 400 см^{-1} . В области 1000—650 см^{-1} дисперсия KBr значительно ниже дисперсии NaCl. В области спектра от 400 до 180 см^{-1} в настоящее время применяют призмы из йодистого цезия (CsI).

Эти же материалы используются для изготовления защитных окошек и окошек кювет, но в этих случаях их длинноволновая граница пропускания вследствие малой толщины лежит дальше границы, указанной для призм.

При конструировании монохроматов для инфракрасной области чаще всего используют автоколлимационную схему Литтрова, представленную на рис. 96. Здесь 1 и 2 — входная и выходная щели, 3 — диспергирующая призма, 4 — фокусирующее зеркало — внеосевой параболюид, 5, 6 — плоские зеркала, А — ось вращения зеркала (6). Излучение, проходящее через щель (1), попадает на параболическое зеркало (4) со смещенной осью. Отразившись от зеркала, оно проходит призму. Спектрально разложенное излучение отражается от плоского зеркала (6) и, пройдя призму в обратном направлении, фокусируется зеркалом (4) на выходную щель (2). Выделение монохроматического излучения осуществляется путем совместного вращения призм и зеркала (6) или, чаще, только с помощью вращения зеркала (6).

Основным преимуществом этой схемы является удвоенная диспер-

сия, получаемая с помощью одной призмы, а также компактность и экономичность, обусловленные использованием одного и того же зеркала как для коллимации, так и для фокусировки. Конструкция современных инфракрасных спектрометров предусматривает обычно автоматическую запись спектра и возможность перехода от одной области спектра к другой путем смены призм.

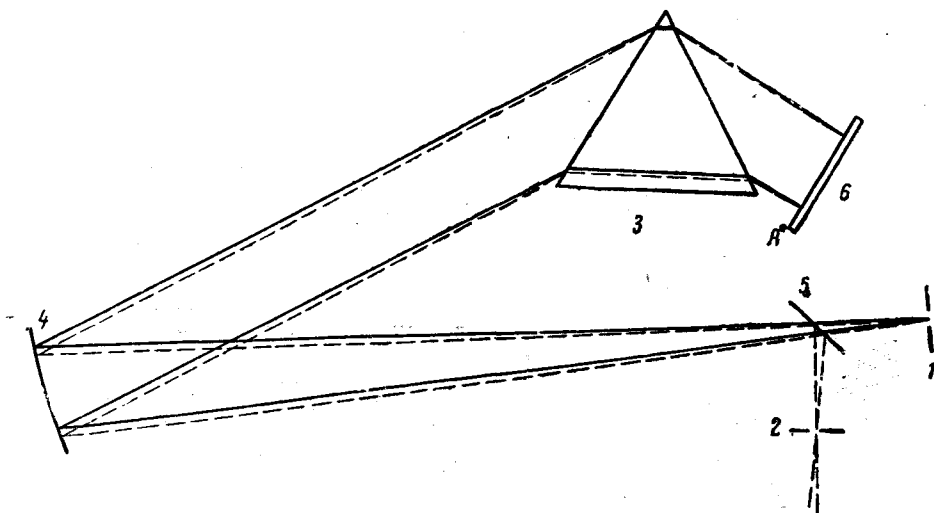


Рис. 96. Оптическая схема монохроматора по Литтрову

§ 45. ПРИЕМНИКИ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Общие замечания. Как было сказано выше, в инфракрасной спектроскопии используются главным образом термические приемники излучения, основанные на превращении излучения в тепловую энергию. Поглощенная приемником радиация вызывает повышение его температуры. Для измерения весьма малых изменений температуры используются некоторые физические свойства вещества, зависящие от температуры. Такими свойствами могут быть: 1) термоэлектрический эффект, 2) изменение электрического сопротивления в зависимости от температуры и 3) увеличение давления газа от нагревания. На использовании этих явлений основано устройство термопар, болометров и оптико-акустических приемников излучения.

Повышение температуры термических приемников пропорционально количеству поглощенной энергии излучения. По этой причине точное измерение теплового эффекта дает достаточно точное значение величины падающей энергии излучения, если исключены потери при отражении. Для обеспечения полного поглощения падающего излучения приемники чернят. Для этого используются материалы, не обладающие селективным поглощением в различных участках спектра (обычно для покрытий чувствительных элементов термических приемников употребляют платиновую чернь и сажу); вследствие этого термические приемники излучения могут применяться во всех областях спектра: от коротковолнового вакуумного ультрафиолета до самых длинных волн инфракрасного участка. Однако в близкой инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях спектра по своей чувствительности они уступают фотоэлектрическим приемникам излучения.

Термоэлементы. Термоэлементы и болометры принято характеризовать чувствительностью, порогом чувствительности, инерционностью и сопротивлением.

Если термоэлемент облучается сконцентрированным потоком излучения, сечение которого меньше приемной площади, то термоэлемент принято характеризовать абсолютной чувствительностью. Абсолютная чувствительность термоэлементов определяется отношением термоэлектродвижущей силы, которая возникает при поглощении излучения, к мощности этого излучения и выражается обычно в вольтах на ватт $\left(\frac{в}{вт}\right)$.

Если же термоэлемент используется в условиях, когда сечение потока радиации больше рабочей площади, то предпочтительнее пользоваться относительной чувствительностью. Относительная чувствительность термоэлемента определяется отношением термоэлектродвижущей силы к плотности энергии, падающей на его поверхность, и измеряется в единицах $в \cdot см^2/вт$.

Чувствительность термоэлемента зависит от материала термоспая и его теплоемкости. Чем меньше теплоемкость спая, тем выше чувствительность. Это обусловлено тем, что одно и то же количество энергии излучения вызовет большее увеличение температуры в системе с меньшей теплоемкостью. При выборе оптимальных условий для получения наивысшей чувствительности следует принимать во внимание также теплопроводность и электропроводность материалов спая.

Наименьшая величина энергии излучения, которая вызывает на выходе термоэлемента сигнал, больший или равный среднему сигналу шума, называется порогом чувствительности термоэлемента. Этот параметр определяется флуктуациями напряжений термоэлектродвижущей силы, которые обусловлены тепловым беспорядочным движением электронов.

Достижению теплового порога чувствительности приемной системы препятствует так называемый джонсоновский шум, который превосходит тепловой в 5—20 раз. Джонсоновский шум является электрической аналогией броуновского движения подвески гальванометра и обусловлен влиянием беспорядочных флуктуаций электродвижущей силы в термопаре или болометре. Он определяется выражением

$$(I_J)_{\text{средн}}^2 = 4kTR\Delta f, \quad (11.1)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, R — сопротивление приемника, Δf — пропускаемая полоса частот. В лучших приемниках излучения порог чувствительности достигает величины 10^{-11} вт.

Из формулы (11.1) видно, что сопротивление термических приемников излучения является их важной характеристикой. Оно определяет уровень его собственных шумов и выбор измерительного прибора, к которому подключается приемник. Сопротивление приемника зависит от его материала и конструкции.

Другой важной характеристикой термоэлемента является его инерционность, которая зависит от скорости нарастания или уменьшения термоэлектродвижущей силы. Мерой инерционности является так называемая постоянная времени. Под последней понимается время, в течение которого термоэлемент дает $\frac{1}{e}$ максимального тока при непрерывном действии постоянного по мощности излучения. Постоянная времени зависит от величины отношения полной теплоемкости прием-

ника к полной потере тепла; уменьшение этой величины достигается уменьшением теплоемкости всей системы. Инерционность приемника должна быть по возможности очень малой. В этом отношении термические приемники значительно уступают фотоэлектрическим.

Вакуумные фотоэлементы, например, безынерционны в области частот от звуковых до $2 \cdot 10^3$ гц, а термоэлементы можно использовать в лучшем случае при облучении с частотой не выше 10—12 гц.

Относительно большая инерция термических приемников излучения создает затруднения преобразования периодически изменяющихся по величине потоков излучения в переменный термоток, необходимый для последующего усиления с помощью усилителей переменного тока.

Для компенсации быстрых нерегулярных колебаний температуры окружающей среды используют в большинстве случаев два по возможности тождественных приемника излучения. Эти приемники соединяются друг с другом так, чтобы термотоки, вызываемые флуктуациями температуры окружающей среды, взаимно гасились. Измеряемое излучение фокусируется на один из приемников и регистрируется в этом случае независимо от температуры среды.

Для увеличения чувствительности приемника часто соединяют несколько термоэлементов в так называемый термостолбик. В этом случае напряжения отдельных термоэлементов суммируются. При использовании такого устройства предполагается, что величина падающего излучения будет достаточна для того, чтобы привести большое число спаев к той же температуре, к которой был бы приведен один спай.

При изготовлении термоэлементов и термостолбиков используются многочисленные комбинации металлов: медь — константан, железо — константан, серебро — висмут, сурьма — висмут, висмут + 30% Sb — висмут + 5% Sn, теллур — висмут и др. Хорошие термоэлементы обладают относительной чувствительностью $10 \text{ в} \cdot \text{см}^2/\text{вт}$. Высокочувствительные термоэлементы заключают в эвакуированные (до 10^{-4} мм рт. ст.) колбы с припаянными окошками, прозрачными в инфракрасной области спектра. Применение вакуума снижает потерю тепла термопарой в результате теплопроводности газа и может повысить чувствительность термопары более чем в 10 раз. Повышение чувствительности термоэлемента в вакууме было впервые использовано П. Н. Лебедевым. Однако с уменьшением давления постоянная времени приемника несколько увеличивается, что может вызвать некоторые неудобства при усилении термотока усилителями переменного тока.

Если в качестве измерителя термотока используется гальванометр, то его внутреннее сопротивление должно быть приблизительно равно сопротивлению термоэлемента, а общее сопротивление цепи должно быть равно внешнему критическому сопротивлению гальванометра.

Болометры. Болометр представляет собой прибор для измерения энергии излучения, основанный на изменении электрического сопротивления термочувствительного элемента при его нагревании потоком измеряемого излучения. Термочувствительные элементы болометра изготавливаются из тонких почерневших металлических полос. Изменение сопротивления термочувствительного элемента обычно измеряется с помощью моста Уитстона. В два плеча этого моста включаются два одинаковых термочувствительных элемента, на один из которых падает измеряемое излучение, а другой служит для компенсации колебаний температуры окружающей среды (рис. 97); мост питается постоянным или переменным током. При попадании излучения на один из термочувствительных элементов вследствие нагревания изменяется его сопротивление, что вызывает нарушение баланса моста, разность по-

тенциалов которого линейно связана с энергией излучения и нагревающим током. Опыт показывает, что температура болометра не должна превышать температуру окружающей среды больше, чем на 15°C . Как и в случае термоэлемента, для получения наименьшей теплоемкости прибора (которая определяет его инерцию), масса болометра должна быть минимальной. Помещение болометра в высокий вакуум повышает его чувствительность приблизительно в 10 раз. Однако при этом вследствие уменьшения теплоотдачи приходится уменьшать силу нагревающего тока примерно в 5 раз. Таким образом, вакуумные болометры имеют чувствительность, в два раза большую по сравнению с болометрами невакуумными. Изменение электрического сопротивления для

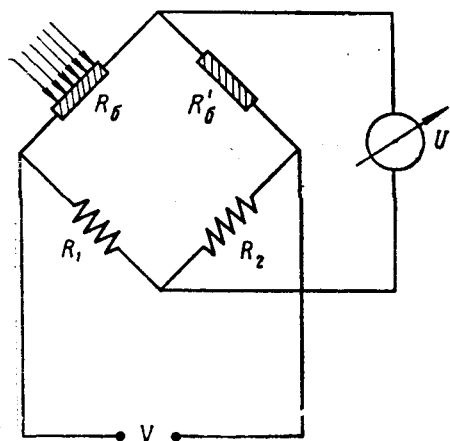


Рис. 97. Схема включения болометра в измерительную цепь; R_6 — приемный термочувствительный элемент; R_6' — компенсационный элемент; R_1 и R_2 — проволоочные сопротивления моста; V — источник питания; U — измерительный прибор или вход усилителя

данной разницы температур будет зависеть от температурного коэффициента сопротивления; по этой причине для болометров выбирают материалы с наиболее высоким температурным коэффициентом сопротивления. В настоящее время для изготовления болометров используют металлы, полупроводники и диэлектрики. Ценным свойством болометров по сравнению с термоэлементами является их малая постоянная времени, составляющая всего несколько микросекунд; это делает их незаменимыми при измерении модулированных во времени потоков излучения.

Температурный коэффициент сопротивления металлов, употребляемых для изготовления болометров, составляет при комнатной температуре $0,3\text{--}0,5\%$ на 1°C . Большей частью для болометров используются

платина, золото, никель, сурьма, висмут и некоторые другие металлы. Эти металлы применяют в виде весьма тонких пленок толщиной от $0,1$ до $0,05\text{ м}$. Полоски толщиной в несколько десятых долей микрона изготавливают прокаткой в виде фольги, а более тонкие пленки получают путем распыления металлов в вакууме (катодного или термического) на подложку из непроводящего материала (например, слюду). На пленку тем же путем наносят электроды из золота. Электрическое сопротивление подобного болометра составляет несколько омов. Максимальная чувствительность металлических болометров, предназначенных для целей инфракрасной спектроскопии, имеет величину порядка $10^{-10}\text{--}10^{-11}\text{ вт}$.

Выражение для порога чувствительности болометров может быть получено в виде:

$$Q_{\min} = \frac{\pi^2}{4} \left[\frac{4kT^2 \epsilon_1 F \Delta f}{\epsilon_1^2} + \frac{32kR_{\delta T} \chi^2 F^2 \Delta f}{\epsilon_1^2 \beta^2 V_m} (1 + 4\pi^2 f_m^2 \tau^2) \right]^{1/2}, \quad (11.2)$$

где Q_{\min} — мощность потока инфракрасного излучения, вызывающая сигнал, равный по величине квадратному корню из среднего квадрата шума; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура по-

лоски болометра; F — площадь приемной поверхности; κ — константа охлаждения (потери тепла с единицы поверхности при градиенте температуры в 1°); ϵ_1 — коэффициент поглощения приемной поверхности; Δf — полоса пропускаемых частот усилительно-регистрирующего устройства; R_{BT} — сопротивление болометрической полоски при рабочей температуре; $\beta = \frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T}$ — относительный температурный коэффициент сопротивления болометра; V_m — напряжение питания моста болометра; f — частота модуляции потока излучения; $\tau = \frac{C}{\kappa}$ — постоянная времени болометра (C — теплоемкость болометра).

В этой формуле первый член обусловлен флуктуациями температуры полоски болометра, а второй член — джонсоновским шумом. Как показывает практика, для большинства существующих в настоящее время болометров второй член в 5—10 раз больше первого. При наличии у приемников дополнительного шума (например, «токового», разного рода помех и т. п.) в формуле появляются новые члены, так как этот шум приводит к повышению порога чувствительности. В болометрах, изготовленных путем испарения, тонкие слои металлов при прохождении через них тока имеют шумы большие, чем джонсоновские. Этот «токовый» шум обычно связывается со спонтанными изменениями сопротивления слоя при прохождении тока. Величина этого шума зависит, как правило, от структуры слоя, технологии его изготовления и т. п. Путем детального исследования условий, при которых эти дополнительные шумы могут быть сведены к минимуму, удалось создать болометры с чувствительностью около $30 \frac{\text{в}}{\text{вт}}$ и $Q_{\text{мин}} = 0,5 \cdot 10^{-10} \text{вт}$.

Оптико-акустические приемники. Для измерения модулированной инфракрасной радиации наряду с болометрами используются приборы, в которых поглощаемое излучение вызывает повышение температуры газа в камере, сопровождаемое ростом давления; это изменение давления служит мерой излучения. В качестве примера такого приемника излучения можно указать на прибор, разработанный в лаборатории А. Н. Теренина. В нем очень тонкая камера заполнена карбонизованными волокнами растительного происхождения, которые неселективно поглощают инфракрасную радиацию. Изменение давления газа передается мембране камеры, которая связана с пьезо-сегнетовым микрофоном.

Схема и общий вид оптико-акустического приемника, выпускаемого нашей промышленностью, представлены на рис. 98. Исследуемое модулированное монохроматическое излучение поступает через прозрачное окошко (7) с левой стороны чертежа в небольшую наполненную газом кювету (9). В последней находится поглощающая пленка (8) площадью несколько больше 1 мм^2 . Теплота, получаемая за счет поглощения излучения, частично передается газу, находящемуся в кювете, с частотой модуляции падающего излучения. За счет нагревания газа происходят периодические колебания давления, которые передаются подвижному зеркалу (6). Это зеркало является одним из элементов оптической системы, построенной по типу фотоэлектрического реле или фотоэлектрооптического усилителя. Последняя состоит из осветительной лампы (1), конденсора (2) и штриховой решетки (3). В отсутствие излучения оптическая система юстируется таким образом, что изображение штрихов (тени) решетки проектируется точно на прозрачные места решетки и вследствие этого фотоэле-

мент (11) оказывается неосвещенным. При повышении давления в газовой кювете, обусловленного поглощением радиации, зеркальце (6) меняет свое положение и вызывает смещение света и тени перед решеткой. Световой поток от лампы попадает на фотозадачу. Пульсирующий фототок усиливается далее электронным усилителем и поступает затем на вход самописца.

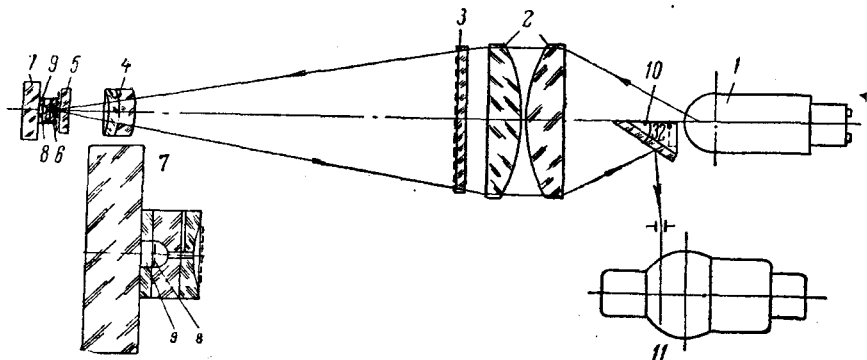


Рис. 98. Схема опико-акустического приемника излучения (слева внизу — увеличенное изображение деталей 6—9)

Время ответа приемного устройства составляет от 1 до 30 мсек. Модуляция излучения происходит с частотой 10 гц. Минимальная энергия, которая может быть обнаружена приемником, составляет $6 \cdot 10^{-11}$ вт. Особое преимущество этого чувствительного устройства состоит в том, что его можно применять как в обычной, так и в далекой инфракрасной области спектра; кроме того, прибор отличается строгой линейностью и надежностью работы.

§ 46. МЕТОДЫ УСИЛЕНИЯ И РЕГИСТРАЦИИ СИГНАЛОВ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

В инфракрасных спектрометрах излучение, падающее на термоэлемент или болометр, вызывает постоянный ток малого напряжения. Это напряжение может быть измерено с помощью гальванометра чувствительностью порядка 10^{-8} — 10^{-9} в. Применение такого гальванометра вызывает целый ряд затруднений. Он чувствителен к механическим колебаниям здания, для исключения влияния которых необходимо использование специальных подвесок. Подвижная часть гальванометра подвержена действию блуждающих токов и хаотическим крутящим колебаниям, обусловленным броуновским движением. Кроме того, несовершенная идентичность термочувствительных слоев (рабочего и компенсационного) термоэлементов и болометров вызывает смещение показаний гальванометра даже в отсутствие измеряемого излучения (дрейф нуля). Все эти причины значительно снижают пороговую чувствительность приемно-регистрирующей системы.

Для устранения их влияния был предложен ряд приборов, позволяющих получить стабильную непрерывную запись сигналов на выходе инфракрасного спектрометра. В настоящее время применяются две системы усиления и записи сигналов. Одна из них основана на принципе так называемого фотореле или фотоэлектрооптического усиления, другая — на применении усилителей переменного тока, исключаящих применение гальванометров.

Принцип фотореле и фотоэлектрооптический усилитель системы Б. П. Козырева. Для увеличения очень малых смещений рамки гальванометра используется система с применением фотоэлементов и вторичного гальванометра, представленная на рис. 99. Линзой (2) на зеркало гальванометра ($ЗГ_1$) проектируется изображение нити накала лампочки (1), линза (4) проектирует изображение зеркала гальванометра на грани призмы (5), от которых оно отражается на фотоэлементы (Φ_1 и Φ_2). В отсутствие сигнала система юстируется так, чтобы получить равные интенсивности световых потоков, падающих на фотоэлементы (Φ_1 и Φ_2); тогда гальванометр ($Г_2$) будет в покое. Если же рамка гальванометра ($Г_1$) под действием сигнала отклонится на очень малый угол, то на один фотоэлемент упадет больший световой поток, а на другой — меньший, вследствие чего в цепи гальванометра ($Г_2$) потечет ток. Мощность лампочки (1) следует взять относительно большой, чтобы получить значительное усиление по току.

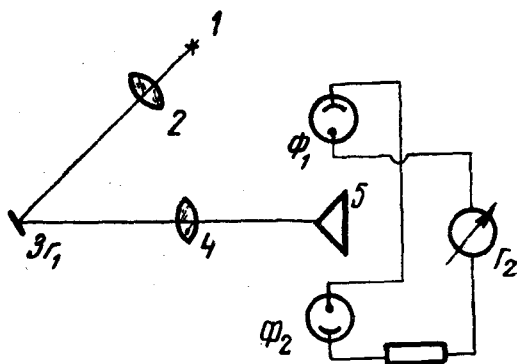


Рис. 99. Принципиальная схема фотоэлектрооптического усиления

Изложенный выше принцип фотореле оказался весьма трудно осуществимым на практике. Основной причиной малой эффективности подобных устройств оказалась резкая зависимость их работы от влияния колебаний грунта и конвекционных потоков воздуха, а также несовершенство компенсирующего действия второй термопары, входящей в приемник излучения. На основе теоретического рассмотрения действия таких устройств Б. П. Козыревым разработан прибор, названный фотоэлектрооптическим усилителем (ФЭОУ). В ФЭОУ гальванометр является основным элементом, он определяет чувствительность и быстроту действия всего прибора. Для эффективной работы ФЭОУ необходим гальванометр с хорошо отбалансированной рамкой на растяжках, поставленный в условия переуспокоенного режима. Схема модели ФЭОУ-15, выпускаемой в настоящее время промышленностью, дана на рис. 100. Маломощная низковольтная лампочка (0,3а, 3в) (1) освещает сразу четыре конденсора (2), на тыловые плоские стороны которых нанесены отражающие алюминиевые полосы (растр). Эти конденсоры проектируют изображение нити накала лампы на зеркала (3) гальванометров ($Г_1$ и $Г_2$); перед зеркалами гальванометров расположены объективы, проецирующие изображения растров на неподвижные решетки (5), установленные перед фотоэлементами. Самый малый поворот рамки с зеркалом ($Г_1$) влечет за собой перемещения границ света и тени изображения растра по поверхности фотоэлементов, увеличивая световой поток в одном из них и уменьшая в другом. В цепи фотоэлементов первого каскада потечет ток. В эту цепь включен гальванометр $Г_2$. Его показания усиливаются вторым каскадом фотоэлементов, ток которых питает гальванометр записывающего устройства.

С помощью описанной системы ФЭОУ-15 можно проводить измерение предельно малых токов ($3,6 \cdot 10^{-12} \text{ а}$) и э. д. с. ($6 \cdot 10^{-10} \text{ в}$) при отношении сигнала к помехе 2:1. Достижение этих граничных значе-

ний становится возможным при выполнении некоторых условий. Весьма существенным оказывается выбор оптимального начального положения границы светотени на фотоэлементах, входящих в систему; это особенно важно для фотоэлемента первого каскада, так как дефекты компенсации первого каскада усиливаются второй ступенью. Для выбора оптимального положения границы светотени на фотоэлементах первого каскада вводится небольшое сопротивление (0,1—1 ом) в цепь накала и ключ для возможности короткого замыкания этого сопротивления. Повторными нажатиями ключа при различных положениях корректора Γ_1 выбирают условия минимального влияния изменений тока накала лампы и, следовательно, наименьшего смещения нуля.

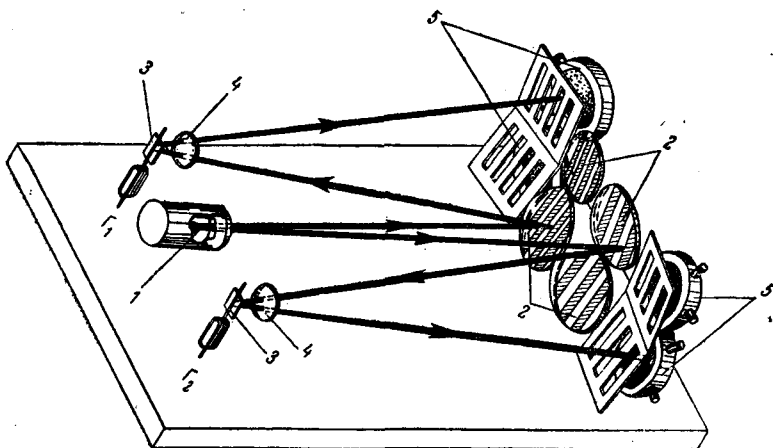


Рис. 100. Схема усилителя ФЭОУ-15

Запись спектра пропускания образца на однолучевом спектрометре по методу «прямого отклонения». Описанные выше усилительные системы в совокупности с инфракрасным монохроматором образуют спектрометр, который работает по методу «прямого отклонения». Для получения спектра пропускания исследуемого образца $T = I/I_0$ в функции λ или ν производят две записи: запись кривой распределения по спектру энергии излучения источника I_0 и запись I , производимую в прежних условиях, но с исследуемым образцом перед щелью спектрометра. Как было отмечено в § 43, энергия, излучаемая в единичном спектральном интервале штифтом Нернста и силитовым стержнем, изменяется до ста раз при переходе от 1,5 до 25 μ . Для компенсации уменьшения энергии при переходе к длинноволновой области спектра обычно увеличивают поток энергии, поступающий на приемник, с помощью расширения щелей спектрометра. В некоторых приборах расширение щели производится автоматически по специальной программе, учитывающей как изменение распределения энергии источника по спектру, так и свойства оптической системы, дисперсию призм и потери энергии на поглощение и отражение в различных областях спектра. При работе на приборах, у которых отсутствует программное расширение щели, пропускание образца (кривые I_0 и I) записывают по участкам.

Практически процедура получения спектра пропускания образца сводится к следующим операциям. Обычно запись I_0 начинают со стороны низких частот. Первоначально производят выбор величины щелей для отдельных участков спектра. Для этого спектрометр устанавли-

вается на некоторую начальную частоту, а щель выбирают такой, чтобы отклонение гальванометра составляло $\sim 40\%$ от полного. Вращают призменную систему спектрометра до тех пор, пока отклонение гальванометра не достигнет максимально допустимой величины. После этого уменьшают ширину щелей так, чтобы отклонение гальванометра снова составило 40% полной шкалы; снова производят вращение призменной системы до максимального отклонения гальванометра и так далее для всей рабочей области спектра. После выбора ширины щелей производят запись кривых I_0 и I для каждого участка спектра, внимательно следя за постоянством условий работы прибора. При этих записях производят контрольные отметки положения нуля перед началом и после записи каждого интервала. Образец записей этих кривых представлен на рис. 101.

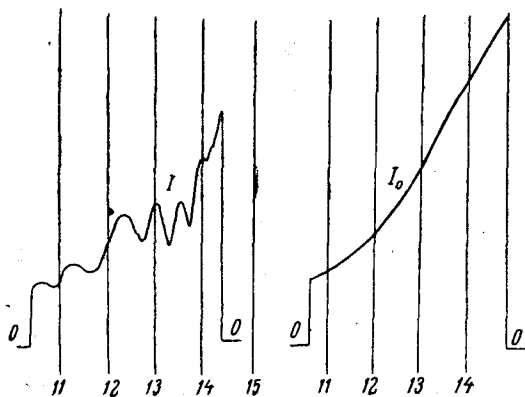


Рис. 101. Образец записи кривых I_0 и I с помощью спектрометров, работающих по принципу «прямого отклонения»

Следует еще раз упомянуть, что при записи спектра пропускания растворов для исключения поглощения растворителя кривую I_0 получают, устанавливая перед щелью растворитель в кювете, одинаковой по толщине с кюветой для раствора. В других случаях для исключения потерь света на поверхностях окон кюветы (главным образом за счет отражения) при записи I_0 перед щелью устанавливают одну пластинку из материала кюветы.

В описываемых спектрометрах зеркало Литтрова поворачивается с постоянной угловой скоростью; марки калибровки прибора по длинам волн отмечаются на регистрограмме автоматически.

Построение спектральных кривых пропускания при работе на однолучевых приборах. Если значения I/I_0 , полученные при работе на однолучевом приборе, строить в масштабе развертки спектра (или кратном ему), то вид спектра будет носить дисперсионный характер. В настоящее время этот способ изображения спектра редко используется; экспериментальные результаты принято представлять в линейной шкале волновых чисел (частот) или в линейной шкале длин волн.

Обработку экспериментальных результатов в этом случае рекомендуется проводить следующим образом.

После записи кривых I_0 и I каждый интервал между реперными линиями регистрограммы разделяется на 30, 15, 10, 5 равных частей в зависимости от области и характера спектра. Измеряются ординаты соответствующих точек спектра, вычисляются отношения I/I_0 .

Из миллиметровой бумаги готовится планшет, на котором вычерчивается в линейном масштабе шкала частот (волновых чисел). На эту шкалу, пользуясь градуировочным графиком, наносят линии, соответствующие реперным отметкам барабана длин волн, а также отмечают положение точек, связанных с выбранным делением интервалов (на 30, 15, 10 частей) на записи спектра. Таким образом, каждой точке шкалы будет соответствовать определенное волновое число, для которого производилось измерение значения I/I_0 . Измеренное значе-

ние I/I_0 откладывается в определенном масштабе по ординате; соединяя отдельные отметки этих значений, получают спектральную кривую поглощения исследуемого образца.

Применение усилителей переменного тока к записи инфракрасных спектров. Нулевой метод. Применение усилителей переменного тока к записи инфракрасных спектров связано с использованием следующей оптической системы. На входную щель монохроматора попеременно подаются два потока излучения: один — прошедший через исследуемый образец, а другой — через кювету сравнения. Это достигается с помощью специальной осветительной системы и полукруглого зеркала модулятора, вращающегося со скоростью 5—10 об/сек. Два сигнала действуют на один и тот же приемник, и если энергии потоков излучения не равны (образец поглощает), то в приемнике возбуждается переменный ток. Этот сигнал с учетом смещения фазы усиливается, выпрямляется и заставляет действовать фотометрическую диафрагму (клин), экранирующую поток сравнения до тех пор, пока не установится равновесие. Положение диафрагмы связано с пером самописца и градуируется в процентах пропускания. На рис. 102, а представлено схематическое устройство таких систем (нулевые методы).

Если фотометрический клин «линеен», т. е. если его перемещение линейно связано с коэффициентом ослабления пучка $\alpha \alpha(l) = \alpha_0 l$, то при нормальной работе этой следящей системы перемещение клина будет пропорционально отношению I/I_0 . Действительно, интенсивности пучков, прошедших через кювету с веществом и через фотометрический клин, соответственно равны: $I_1 = I_0 e^{-D}$ и $I_2 = I_0 \cdot \alpha(l) = I_0 \alpha_0 l$ (где $D = Ckd$), а при равенстве их $I_1 = I_2$, $\alpha_0 l = e^{-D} = I_1/I_0$, т. е. $\frac{I_1}{I_0} \sim l$.

Преимущество таких устройств состоит в том, что благодаря использованию усилителя переменного тока снимается отрицательное явление, связанное с нестабильностью нуля приемника излучения, и в значительной мере исключается действие рассеянного света в монохроматоре. Это происходит вследствие того, что оба эти фактора дают постоянную слагающую термотока и не пропускаются усилителем переменного тока. Таким образом, применение усилителей переменного тока вносит значительные улучшения в технику записи инфракрасных спектров. Использование таких усилителей стало возможным после разработки малоинерционных приемников излучения.

Основная трудность при создании таких спектрофотометров заключается в необходимости использовать усилитель с большим коэффициентом усиления, способный усиливать сигналы от $\sim 10^{-9}$ (уровень шумов приемника) до 5—7 в (напряжение трогания сервомотора). В известных из литературы конструкциях это усиление осуществляется с помощью узкополосных электронных усилителей, настроенных на частоту прерывания светового пучка, т. е. 5—15 гц. Однако такие усилители недостаточно стабильны и подвержены наводкам сетевой частоты.

Описанный метод записи инфракрасных спектров можно назвать компенсационным или «нулевым методом».

Разделительный метод. В разделительном методе, так же как и в нулевом, используются оптическое и электрическое разделение двух сигналов от образца и канала сравнения, их усиление и сравнение для получения спектральной кривой пропускания образца (в процентах) или же спектральной кривой оптической плотности.

В отличие от нулевого метода в этой системе излучение из канала образца и из канала сравнения поочередно попадает на входную щель

монохроматора, разделенное темновой паузой (рис. 102, б). Возникающие в приемнике сигналы усиливаются широкополосным усилителем и поступают на фазоинвертор и катодный повторитель. Полученные два напряжения противоположной полярности подаются на вход синхронного переключателя, при помощи которого производится разделение и двухполупериодное выпрямление сигналов. Постоянные состав-

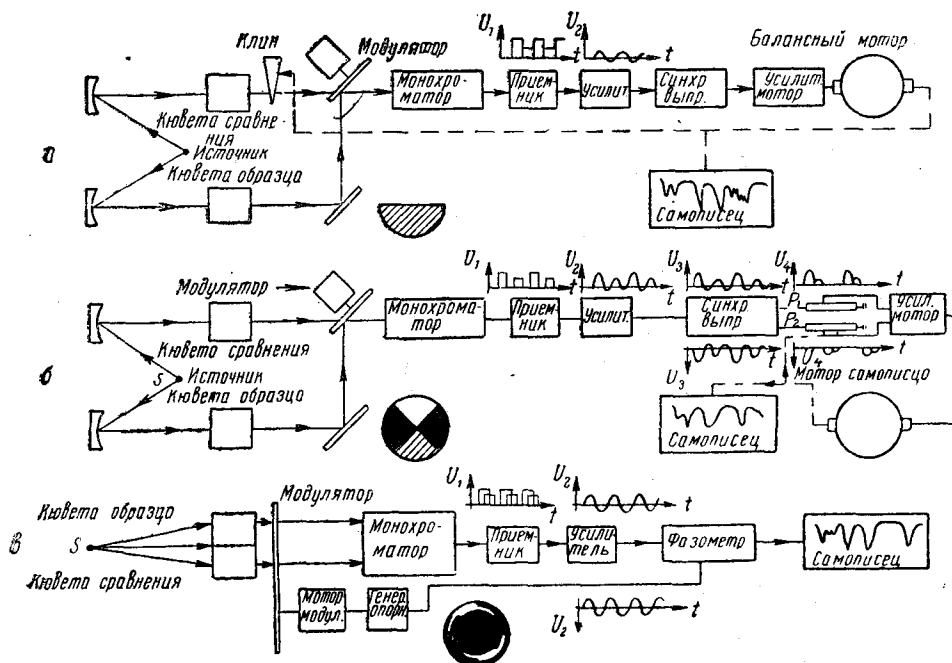


Рис. 102. Блок-схемы регистрации спектров с применением усилителей переменного тока: а — нулевой метод; б — разделительный метод; в — фазометрический метод; внизу — векторная диаграмма фазометрического метода

ляющие напряжений этих сигналов поступают на потенциометры самописца. Якорь мотора самописца начинает вращаться и передвигает движок потенциометра сигнала сравнения до тех пор, пока напряжение между движками потенциометров не станет равным нулю. При этом перо самописца, связанное с мотором потенциометра, выписывает спектральную кривую пропускания.

Одним из очень важных недостатков этой схемы является исполь-

зование широкополосного усилителя, который понижает отношение сигнал/шум. Применение же этого усилителя обусловлено необходимостью иметь минимальное искажение формы сигналов. Другой недостаток схемы — менее полное по сравнению с компенсационным методом использование энергии излучения источника вследствие существования темновых промежутков.

Фазометрический метод, предложенный В. И. Диановым-Клоковым, заключается в определении отношения I/I_0 путем измерения фазового угла φ (рис. 102, в) между напряжением сигнала и некоторым опорным напряжением. Это позволяет исключить из схемы механические элементы (сервосистему клина или потенциометра и т. д.), которые были необходимы в схемах, описанных выше.

Использование этого принципа заключается в следующем. Пусть на приемник излучения падают два световых потока — из канала образца и канала сравнения I_1 и I_2 , модулированные одной частотой, но со сдвигом по фазе на угол φ . Очевидно, что фазовый угол φ между сигналом приемника E_c и некоторым опорным напряжением $E_{оп}$, фаза которого постоянна относительно фазы сигнала от любого из двух световых потоков I_1 и I_2 , является функцией отношения I_1/I_2 (рис. 102 внизу). Градуировочная кривая прибора зависит от типа применяемого фазометра, величины сдвига фазы φ_0 , соответствующего равному поглощению в обоих пучках, и разности фаз φ между обоими пучками. Подбором этих величин она может быть сделана весьма близкой к линейной либо растянутой на участке малых или больших поглощений.

Метод с применением запоминающего устройства. Возможно осуществить непосредственную запись пропускания образца на однолучевом приборе, работающем по принципу прямого отклонения. Достигается это следующим образом. Термоток приемника излучения, модулированный прерывателем светового потока, усиливается резонансным усилителем и питает регистрирующее устройство. При съемке сигнала, соответствующего пропусканию кюветы сравнения, щели монохроматора автоматически устанавливаются так, чтобы усиленный термоток имел все время одно и то же значение независимо от поглощения растворителя и от сильного изменения с длиной волны интенсивности источника излучения. При этом изменение ширины щели с длиной волны регистрируется на магнитной ленте и с ее помощью при последующей съемке раствора (исследуемого образца) щель устанавливается точно так же, как и при первом снятии сигнала I_0 , так что показание регистрирующего прибора получается пропорциональным пропусканию образца. Осуществление этого метода, для которого характерно применение запоминающего устройства, возможно при строгой линейности усилителя и постоянстве работы всего устройства.

§ 47. ОБ ИЗМЕРЕНИИ СПЕКТРАЛЬНОГО СОСТАВА ИЗЛУЧЕНИЯ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Аппаратная функция монохроматора

В главе 11 было указано, что спектральные приборы средней дисперсии в некоторых случаях не могут регистрировать истинные значения оптической плотности вещества. Рассмотрим, какие искажения вносят спектральный прибор и приемно-регистрирующая система в истинное распределение энергии в спектре поглощения.

Спектральные приборы средней дисперсии, которые в большинстве

случаев используются при решении аналитических задач, в определенной мере искажают истинное распределение энергии в спектре. Даже строго монохроматическое излучение такие приборы передают в фокальную плоскость камеры или выходного коллиматора в виде распределения энергии конечной ширины. Искажающее действие спектрального прибора можно охарактеризовать его *аппаратной функцией* $A(x)$, т. е. распределением светового потока в фокальной плоскости спектро-

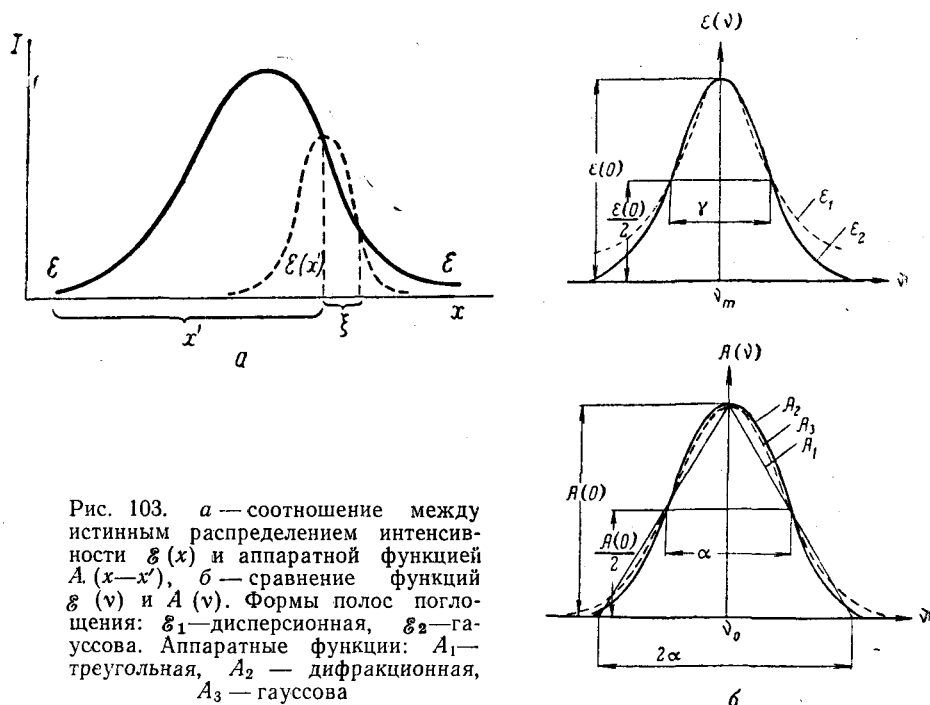


Рис. 103. а — соотношение между истинным распределением интенсивности $\varepsilon(x)$ и аппаратной функцией $A(x-x')$, б — сравнение функций $\varepsilon(\nu)$ и $A(\nu)$. Формы полос поглощения: ε_1 — дисперсионная, ε_2 — гауссова. Аппаратные функции: A_1 — треугольная, A_2 — дифракционная, A_3 — гауссова

графа или потока, выходящего из монохроматора, когда входная щель его освещается монохроматическим излучением частоты ν . Если щель спектрометра освещается излучением, прошедшим через поглощающее вещество, причем распределение энергии этого излучения определяется функцией $\varepsilon(x)$, то распределение энергии на выходе из монохроматора или в фокальной плоскости спектрографа можно получить следующим образом. Каждая монохроматическая компонента $\varepsilon(x)$, например частота ν , определяемая ординатой $\varepsilon(x')$, кривой $\varepsilon(x)$, заменяется кривой $\varepsilon(x')$. $A(\xi)$ (пунктирная кривая), где ξ — абсциссы, отсчитанные от точки x' . Таким образом, на некотором участке dx , лежащем вблизи координаты x , частота ν дает интенсивность $\varepsilon(x')A(x-x')dx'$ (рис. 103, а). Другие монохроматические составляющие излучения, пропущенного веществом, также дадут свой взнос, и полная интенсивность в точке с координатой x определится интегралом:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon(x') A(x-x') dx'. \quad (11,3)$$

Выражение $f(x)$, представленное уравнением (11.3), называют сверткой функций $\delta(x')$ и $A(x-x')$.

Аппаратная функция спектрографов определяется главным образом дифракцией на апертурной диафрагме. В спектральных приборах диафрагма обычно имеет прямоугольный вид, и в этом случае

$$A(x) = \frac{1}{s_0} \left[\frac{\sin \frac{\pi x}{s_0}}{\frac{\pi x}{s_0}} \right], \quad (11.4)$$

где $s_0 = \frac{\lambda f}{D}$ — нормальная ширина щели, λ — длина волны, D — ширина поперечного сечения пучка на выходе диспергирующей системы и f — фокусное расстояние камерного объектива. Аппаратная функция монохроматора определяется главным образом ширинами щелей; при равенстве ширин входной и выходной щелей его аппаратная функция имеет вид:

$$A(x) = \frac{1}{s} \left[1 - \frac{|x|}{s} \right] \text{ для } |x| \leq s$$

$$= 0 \text{ для } |x| \geq s, \quad (11.5)$$

где s — ширина геометрического изображения входной щели. Из выражения (11.5) видно, что $A(x)$ имеет треугольную форму. Когда дифракционные и абберационные искажения невелики, аппаратную функцию монохроматора бывает удобно характеризовать кривой Гаусса

$$A(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \alpha} \exp \left[-\frac{1}{\alpha^2} x^2 \right], \quad (11.6)$$

где α — полуширина аппаратной функции. На рис. 103, б приведено сопоставление некоторых аппаратных функций, а также форм полос поглощения.

Нахождение истинного распределения энергии в спектре

Общая схема спектральных измерений. Если в качестве спектрального прибора используется монохроматор, то распределение энергии $f(x)$ можно установить путем развертки во времени диспергированного излучения; этот процесс называется сканированием спектра. Скорость сканирования определяется скоростью движения непрерывной последовательности квазимонохроматических изображений входной щели в плоскости выходной. При таком исследовании спектра переменную x в выражении (11.3) можно отождествить с частотой ν ; при сканировании спектра ν будет функцией времени $\nu = \nu(t)$.

Световой поток с частотой ν поступает на приемник излучения приемно-регистрирующей системы. Реакцию приемно-регистрирующей системы на единичный скачок сигнала можно приближенно описать переходной функцией $h(t) = 1 - e^{-t/\tau}$, где τ — постоянная времени системы, т. е. время, в течение которого ответ системы на единичный скачок сигнала достигает величины $1 - 1/e$. Если в такое устройство подать сигнал вида (11.3) с разверткой во времени, то ответ на выходе системы будет определяться некоторой функцией времени $F(t)$, равной

$$F(t) = \int_{-\infty}^t f(v) h(t-t_1) dt_1. \quad (11.7)$$

Полученное соотношение связывает истинные и наблюдаемые с помощью спектральных приборов величины. Поскольку в это выражение входят характеристики монохроматора и приемно-регистрирующей системы, то выражение (11.7) можно назвать временным уравнением спектрофотометра.

Редукция к идеальному прибору. Нахождение истинного распределения энергии в спектре путем решения линейного интегрального уравнения (11.3) (решение этой задачи принято называть редукцией к идеальному прибору) часто производят приближенно: в большинстве случаев для функций $f(x)$ и $A(x)$ подбирают простые аналитические выражения, для которых уравнение вычислялось бы в явном виде. Так, для встречающихся в инфракрасной спектроскопии случаев, когда наблюдаемое распределение и аппаратную функцию можно аппроксимировать гауссовыми кривыми с полуширинами δ и α соответственно, истинное распределение будет также иметь гауссову форму:

$$g(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi(\delta^2 - \alpha^2)}} \exp \left[-\frac{x^2}{\delta^2 - \alpha^2} \right]; \quad (11.8)$$

полуширины распределений связаны соотношением

$$\gamma^2 = \delta^2 - \alpha^2, \quad (11.9)$$

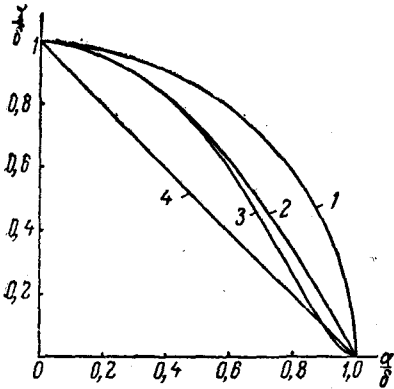


Рис. 104. Связь ширины δ с ширинами γ и α для различных форм $g(x)$ и $A(x)$: 1—гауссова α и гауссова γ ; 2—гауссова α и дисперсионная γ ; 3—треугольная α и дисперсионная γ ; 4—дисперсионная α и дисперсионная γ

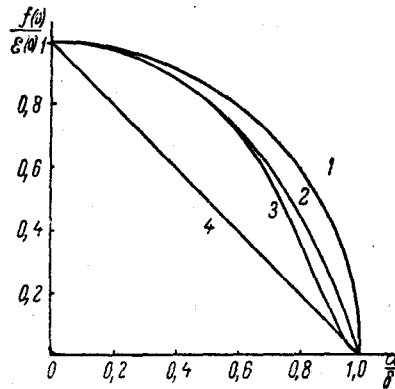


Рис. 105. Отношение максимальных значений функций $f(0)$ и $g(0)$ в зависимости от отношения ширины α и δ функций $A(x)$ и $f(x)$. Нумерация кривых соответствует рис. 104.

т. е. квадрат истинной полуширины полосы поглощения равен разности квадратов полуширин наблюдаемой полосы и аппаратной функции. Часто приходится пользоваться графическими и численными результатами интегрирования выражения (11.3). На рис. 104 приведены кривые, определяющие связь между ширинами истинного γ и наблюдаемого δ распределений для разных видов $g(x)$ и $A(x)$, а на рис. 105 приведены аналогичные зависимости для интенсивностей в максимуме.

Эти данные, в частности, позволяют определить: а) полуширину аппаратной функции спектрометра, если известны истинное и наблюдаемое значения полуширины полосы поглощения, или определить значение истинной полуширины полосы поглощения γ , если известна полуширина аппаратной функции α и измерено значение ширины полосы δ ; б) истинное значение интенсивности в максимуме по его наблюдаемому значению и величине отношения $\frac{\alpha}{\delta}$.

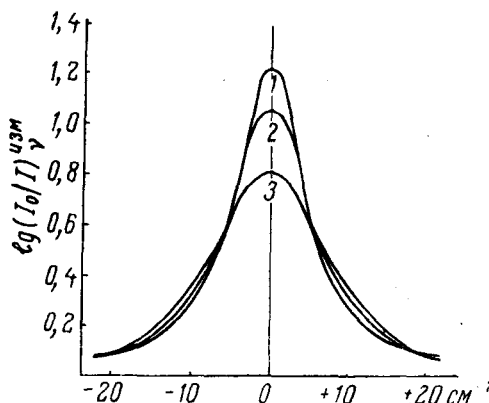


Рис. 106. Семейство кривых для различных отношений ширины щели к истинной полуширине полосы поглощения: 1 — истинная дисперсионная кривая; 2 — $\frac{s}{\gamma} = 0,5$; 3 — $\frac{s}{\gamma} = 1,0$

Истинные значения полуширин некоторых полос поглощения были определены в работе Г. Г. Петраша, а также Расселом и Томсоном. По данным Г. Г. Петраша, истинное значение полуширины полосы поглощения 903 см^{-1} циклогексана равно $6,2 \text{ см}^{-1}$, а полосы поглощения 1147 см^{-1} пиридина — $8,4 \text{ см}^{-1}$, обе полосы имеют дисперсионную форму.

Метод Рамсея. Рамсеем было произведено численное интегрирование уравнения (11.3) в предположении, что истинный контур полосы поглощения описывается дисперсионной кривой вида:

$$D_\nu = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)_\nu = \frac{a}{(\nu - \nu_m)^2 + b^2}, \quad (11.10)$$

а аппаратная функция имеет треугольную форму; вычисление произведено для различных значений параметров a и b и ширины щели s . Полученное семейство кривых представлено на рис. 106. Результаты вычисления были использованы для составления таблиц, из которых находятся отношения $D_{\nu_{\text{макс}}}^{\text{ист}} / D_{\nu_{\text{макс}}}^{\text{изм}}$ и γ/δ в функции $D_{\nu_{\text{макс}}}^{\text{изм}}$ и s/δ . Эти данные собраны в табл. 9. Ее первые три строки выражают связь между $D_{\nu_{\text{макс}}}^{\text{ист}}$ и $D_{\nu_{\text{макс}}}^{\text{изм}}$ в зависимости от отношения ширины щели к полуширине полосы для различных значений $D_{\nu_{\text{макс}}}^{\text{изм}}$.

Если ширина щели не превосходит $1/4$ полуширины полосы, то измеренное значение оптической плотности в максимуме отличается от истинного на 4% для значений $D_{\nu_{\text{макс}}}^{\text{изм}}$ от 0,2 до 2. При большей ширине щели $D_{\nu_{\text{макс}}}^{\text{изм}}$ будет значительно отличаться от $D_{\nu_{\text{макс}}}^{\text{ист}}$. Далее, если ширина щели не превосходит $1/4$ полуширины полосы, то измеренная полуширина полосы будет отличаться от истинной на 4—7% (при изменении $D_{\nu_{\text{макс}}}^{\text{изм}}$ от 2 до 0,2). При большей ширине щели разница между δ и γ быстро возрастает.

Вычисление истинного интегрального поглощения. Если истинный контур инфракрасной полосы поглощения жидко-

Таблица 9

Значения $D_{\nu_{\max}}^{\text{ист}}/D_{\nu_{\max}}^{\text{изм}}$, δ/γ и k в зависимости от отношения ширины щели к полуширине полосы для различных значений $D_{\nu_{\max}}^{\text{изм}}$

Определяемые величины	$D_{\nu_{\max}}^{\text{изм}}$	s/δ						
		0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
$D_{\nu_{\max}}^{\text{ист}}/D_{\nu_{\max}}^{\text{изм}}$	2	1,00	1,00	1,01	1,02	1,03	1,04	1,06
	1,0	1,00	1,01	1,01	1,02	1,03	1,04	1,06
	0,2	1,00	1,01	1,01	1,02	1,03	1,04	1,06
δ/γ	2,0	1,00	1,00	1,01	1,02	1,03	1,04	1,06
	1,0	1,00	1,00	1,01	1,02	1,03	1,05	1,08
	0,2	1,00	1,00	1,01	1,02	1,04	1,07	1,10
k	2,0	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57
	1,0	1,57	1,57	1,57	1,56	1,56	1,55	1,55
	0,2	1,57	1,57	1,56	1,56	1,55	1,54	1,53

Продолжение таблицы 9

Определяемые величины	$D_{\nu_{\max}}^{\text{изм}}$	s/δ						
		0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65
$D_{\nu_{\max}}^{\text{ист}}/D_{\nu_{\max}}^{\text{изм}}$	2	1,09	1,13	1,18	1,24	1,32	1,44	1,61
	1,0	1,09	1,13	1,17	1,24	1,31	1,42	1,55
	0,2	1,09	1,13	1,17	1,23	1,30	1,40	1,52
δ/γ	2,0	1,09	1,13	1,17	1,22	1,28	1,36	1,51
	1,0	1,12	1,16	1,21	1,28	1,37	1,48	1,63
	0,2	1,14	1,19	1,25	1,34	1,46	1,60	1,80
k	2,0	1,57	1,58	1,59	1,60	1,62	1,65	1,68
	1,0	1,54	1,54	1,53	1,52	1,52	1,51	1,50
	0,2	1,51	1,49	1,47	1,44	1,41	1,37	1,33

сти описывается уравнением (11.10), то, комбинируя его с выражением (10.11), получим:

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{1}{Cl} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{a}{(\nu - \nu_0)^2 + b^2} d\nu = \\
 &= \frac{1}{Cl} \frac{a}{b} \operatorname{tg}^{-1} \left[\frac{\nu - \nu_0}{b} \right]_{-\infty}^{+\infty} = \frac{1}{Cl} \frac{\pi a}{b}.
 \end{aligned} \quad (11.11)$$

Оптическая плотность максимума полосы поглощения из уравнения (11.10) равна

$$D_{\nu_{\max}}^{\text{ист}} = \frac{a}{b^2}, \quad (11.12)$$

а полуширина полосы

$$\gamma = 2b. \quad (11.13)$$

Уравнение (11.11) может быть представлено в виде:

$$A = \frac{\pi}{2} \frac{1}{Cl} D_{\nu_{\max}}^{\text{ист}} \gamma. \quad (11.14)$$

Введем в последнее выражение экспериментально наблюдаемые величины:

$$A = \frac{k}{Cl} D_{\nu_{\max}}^{\text{изм}} \delta,$$

где ради сокращения буквой k обозначается величина

$$k = \frac{\pi}{2} \frac{D_{\nu_{\max}}^{\text{ист}}}{D_{\nu_{\max}}^{\text{изм}}} \gamma/\delta.$$

Истинные и измеренные значения оптической плотности в максимуме и полуширины связаны друг с другом (см. табл. 9, первые шесть строк); следовательно, можно рассчитать подобную таблицу для k . Расчет приведен в той же таблице (последние три строки). Из таблицы видно, что k отличается от $\frac{\pi}{2}$ более чем на 5% только для значений s/δ больших, чем 0,40, и только в случае или очень интенсивных, или очень слабых полос поглощения. Для $D_{\nu_{\max}}^{\text{изм}} \sim 1,4$ отклонение k от $\frac{\pi}{2}$ составляет $\sim 1\%$ для всех значений s/δ до 0,65.

Таким образом, с помощью таблиц можно найти истинные значения поглощения в максимуме и значения полуширины полос, если известна величина s/δ . Далее, по измеренным значениям пропускания в максимуме полосы поглощения и измеренному значению полуширины полосы можно легко получить истинное значение интегрального поглощения.

Этот метод можно применять к измерению параметров одиночных полос поглощения, когда наложением соседних полос можно пренебречь. В этом случае он приводит к результатам, согласующимся с результатами, полученными с помощью более строгих методов.

Сопоставление измеренных значений параметров полос поглощения с их исправленными значениями, в которые введены поправки на влияние конечной ширины щели, показало, что для полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ ($\nu=1720 \text{ см}^{-1}$) исправленные значения интегрального поглощения превышают измеренные значения на 5%. Можно считать, что эта величина находится в пределах экспериментальных ошибок. Исправленные и измеренные значения показателей поглощения в максимуме и полуширин полос различаются в гораздо большей степени, чем их интегральные интенсивности. При использовании призмы из NaCl в области валентного колебания группы $\text{C}=\text{O}$ можно применять щель шириной 7 см^{-1} на спектре. В этих условиях $D_{\nu_{\max}}^{\text{ист}}$ может превышать $D_{\nu_{\max}}^{\text{изм}}$ на 20%. При ширине щели $3-4 \text{ см}^{-1}$ ошибка может составлять 5-10% в зависимости от ширины полосы. При ширине щели $2-3 \text{ см}^{-1}$ (спектрометр ИКС-6) ошибки в определении интенсивности будут настолько малы, что ими можно пренебречь, если полуширина полос поглощения будет больше 8 см^{-1} .

Улучшение метода Рамсея. Дальнейшие приложения метода Рамсея для определения истинных значений спектральных параметров показали, что в ряде случаев он сопряжен с большими погрешно-

стями. Это вызвано тем, что принятая Рамсеем дисперсионная форма для полосы поглощения и треугольная функция щели не точно представляют контур каждой полосы.

Кабаном и Сандорфи был разработан новый метод нахождения истинных значений интегрального поглощения. Оказалось, что наибольшая точность получается, если наблюдаемую полосу разделить на ряд сегментов и проинтегрировать каждый сегмент с соответствующим ему параметром ширины.

Истинное значение интегральной интенсивности поглощения полосы определяется в этом случае выражением

$$A = \frac{1}{Cl} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\text{макс}}^{\text{изм}} \{ 0,550 [\delta v'_{1/8} k'_{1/8} + \delta v''_{1/8} k''_{1/8}] + \\ + 0,157 [\delta v'_{1/4} k'_{1/4} + \delta v''_{1/4} k''_{1/4}] + 0,169 [\delta v'_{1/2} k'_{1/2} + \delta v''_{1/2} k''_{1/2}] + \\ + 0,124 [\delta v'_{3/4} k'_{3/4} + \delta v''_{3/4} k''_{3/4}] \},$$

здесь $\delta v_{1/8} = \delta v'_{1/8} + \delta v''_{1/8}$ — ширина полосы при $1/8 D_{\text{макс}}^{\text{изм}}$ и т. д., а $\delta v'_{1/8}$ и $\delta v''_{1/8}$ — значение ширины полосы по левую и правую стороны от v_0 . Значения коэффициентов k приведены в статье Кабана и Сандорфи. Таким образом, этот метод дает возможность при очень небольшой затрате труда вычислить истинное значение интегрального поглощения; причем он позволяет определить этот параметр и для асимметричных полос, поскольку производится раздельное интегрирование по левую и правую стороны от v_0 .

Изложенное выше показывает трудности измерения абсолютных значений показателей поглощения в инфракрасной области спектра. Так как ширины аппаратных функций приборов средней дисперсии оказываются сравнимыми с ширинами полос поглощения, измеряемые величины, как мы видели, могут значительно отличаться от истинных величин, причем эти аппаратные искажения различны для различных приборов. Для ряда аналитических задач, решаемых по градуировочным графикам, искажения могут быть несущественны, если строго соблюдается постоянство условий измерения. Однако имеются и такие задачи, где учет искажений становится необходимым. Такая необходимость возникает при проведении анализов смесей в отсутствие индивидуальных веществ, вследствие чего нельзя определить их показатели поглощения в различных участках спектра.

Сходная ситуация возникает, в частности, при анализе микроструктуры каучуков. В некоторых случаях необходимые данные могут быть взяты из литературы, если они не отягчены аппаратными искажениями. Для их использования необходимо также знать аппаратную функцию своего прибора. Единый метод получения спектральных параметров, свободных от аппаратных искажений, еще не разработан. Однако для получения наиболее надежных данных можно рекомендовать следующие условия измерений.

Рекомендуемые условия измерения спектров. Первоначально производят приближенное знакомство со спектром исследуемого вещества, используя наиболее употребительные параметры спектрометра (скорость записи, ширину щели, постоянную времени) и толщину образца. Затем в зависимости от характера спектра производят выбор оптимальных значений параметров спектрометра.

Скорость записи и постоянная времени спектрометра. Для выбора скорости записи спектра записывают наиболее

узкую полосу поглощения с различной скоростью сканирования. Строят график зависимости пропускания в максимуме от скорости сканирования. Оптимальная скорость сканирования соответствует области насыщения пропускания. Эта скорость будет отвечать рабочим условиям записи и для других более широких полос. В системах с регулируемой постоянной времени усилителя τ оптимальная скорость сканирования соответствует тому, что время сканирования полосы оказывается равным 10—20 τ ; при этих условиях на участке спектра, равном ширине полосы, будет 10—20 шумовых пиков.

Ширина щелей. Оптимальные значения ширины щелей спектрометра зависят от ширины полосы поглощения. Как было указано выше, при узких щелях систематические ошибки, обусловленные аппаратной функцией монохроматора, уменьшаются. Однако применение узких щелей вызывает необходимость пользоваться большим усилением, что связано с увеличением случайных ошибок. Необходим компромисс.

Согласно результатам работы Г. Г. Петраша, при предположении малых систематических искажений (когда не производится редукации к идеальному прибору) оптимальные условия регистрации спектра определяются соотношениями:

$$\tau_m v = 0,212 s_m \text{ для гауссовой аппаратной функции}$$

$$\tau_m v = 0,204 s_m \text{ для любой аппаратной функции и}$$

$$\frac{s_m}{\gamma} = 1,61 \left(\frac{E_v}{\gamma^5} \right)^{1/9}, \quad P_m^2 = 8,42 \left(\frac{E_v}{\gamma^5} \right)^{1/9} \text{ для полос гауссовой формы,}$$

$$\frac{s_m}{\gamma} = 1,49 \left(\frac{E_v}{\gamma^5} \right)^{1/9}, \quad P_m^2 = 12,7 \left(\frac{E_v}{\gamma^5} \right)^{1/9} \text{ для полос дисперсионной формы,}$$

где буква m указывает оптимальное значение величины; s — ширина щели монохроматора; v — скорость сканирования; γ — ширина полосы поглощения; E — величина, характеризующая относительную случайную ошибку измерения на данном приборе, зависящую от свойств приемника радиации, от величины светового потока, проходящего через прибор при отсутствии образца, и от длины волны λ ; P — суммарная относительная среднеквадратичная ошибка измерения оптической плотности образца. Эти соотношения применимы для гауссовой формы аппаратной функции, для аппаратной функции, возникающей в результате воздействия любого числа щелей различной ширины, и для любой последовательности невзаимодействующих интегрирующих щечек RC .

Для получения наиболее точных результатов оптическая плотность исследуемых образцов должна лежать в пределах от 0,3 до 0,7.

§ 48. СОВРЕМЕННЫЕ МОДЕЛИ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ

Отечественная оптико-механическая промышленность выпускает четыре типа серийных инфракрасных спектрометров: ИКС-11, ИКС-12, ИКС-6 и ИКС-14. Первые три являются однолучевыми системами, работающими по принципу прямого отклонения, а четвертый — двухлучевой, автоматически записывающий процентное пропускание образца.

Спектрометр ИКС-11

Описание прибора. Оптическая схема спектрометра представлена на рис. 107. Здесь 1 — источник излучения, штифт Нернста; 2 и 5 — окошки осветителя; 3 и 4 — плоское и сферическое зеркала

осветителя; 6 — светофильтр; 7 — образец; 8 — входное окно монохроматора; 9 и 14 — входная и выходная щели монохроматора; 10 — параболическое зеркало; 11 — призма; 12, 13 и 15 — плоские зеркала; 16 — сферическое зеркало; 17 — приемник излучения — термоэлемент. Как видно из рисунка, в приборе используется система Литтрова. Изображение источника проецируется с помощью зеркал (3 и 4) на входную щель монохроматора с увеличением 1,3, а на термоэлемент — с общим увеличением 0,35. Вся установка состоит из монохроматора, усилителя системы Б. П. Козырева, записывающего устройства, и агрегата электропитания. В комплект установки входят пять сменных призм: стеклянная, из фтористого лития, каменной соли, сильвиновая и из бромистого калия; таким образом, на спектрометре можно производить спектральные измерения от 0,75 до 25 μ . Приемник излучения представляет собой компенсированный хромель-копелевый термоэле-

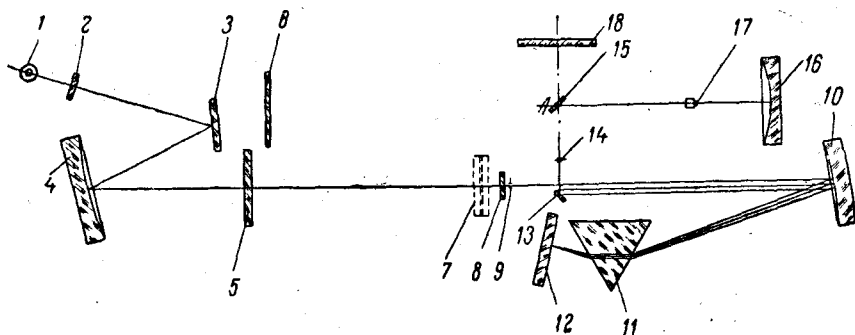


Рис. 107. Оптическая схема спектрометра ИКС-11

мент, имеющий чувствительность порядка 1 в/вт . Усилительная система Б. П. Козырева может регистрировать напряжения порядка 10^{-9} в; таким образом, все устройство позволяет обнаруживать энергию излучения порядка 10^{-9} вт. Регистрация усиленного термотока производится на фотобумаге с помощью специального устройства. Для сохранения градуировки спектрометра по длинам волн (или частотам) при небольшом изменении температуры окружающей среды предусмотрено специальное термокомпенсирующее устройство.

Рассеянное излучение при работе с призмой из бромистого калия значительно снижается использованием в качестве поворотного зеркала (13) полированной пластинки из фтористого лития, работающей по методу остаточных лучей.

Разрешающая способность спектрометра ИКС-11 приблизительно равна величине оптической ширины щели.

Погрешности измерений спектральных параметров прибором ИКС-11. Погрешность измерений положения максимума полосы поглощения. Погрешность при измерении положения максимума полосы поглощения зависит от погрешности градуировки $\Delta\nu_{\text{гр}}$ и собственной погрешности прибора $\Delta\nu_{\text{пр}}$, т. е. погрешности, получающейся систематически при ряде повторных измерений, проведенных в одинаковых условиях. Таким образом, $\nu_{\text{изм}} = \nu_{\text{ист}} \pm (\Delta\nu_{\text{гр}} + \Delta\nu_{\text{по}})$. Собственная погрешность ИКС-11 для области спектра ниже 1000 см^{-1} меньше 1 см^{-1} и не превосходит 4 см^{-1} для 2000 см^{-1} ; нужно заметить, что такая малая погрешность бывает только без перестановки призм после градуировки. При

перестановке призм могут возникнуть смещения, в 3—5 раз превышающие собственную погрешность прибора. В этом случае в график градуировки спектрометра необходимо вносить поправку, которую легче всего определять из смещения полос поглощения паров атмосферной воды и углекислоты. Другой причиной смещения градуировки может явиться колебание температуры рабочего помещения. Установлено, что величина этих смещений не превосходит собственной погрешности прибора, если колебания температуры не превосходят $\pm 3^\circ$.

Погрешность измерения интенсивности полос. Практика работы на спектрометре ИКС-11 показывает, что неточность определения величины I/I_0 может быть снижена до 0,01, если во время записи спектра сделать контрольные отметки нулевого и 100%-ного пропускания. Однако в спектральных областях, где проявляются полосы поглощения паров атмосферной воды и углекислоты, точность определения интенсивности значительно ниже, она уменьшается до 0,05—0,10. Для уменьшения погрешности измерения в этих областях спектра спектрометр «сушат», продувая через него сухие пары азота.

Погрешность измерений полуширины полос. Опыт показал, что полуширина полос воспроизводится спектрометром ИКС-11 с погрешностью, не превосходящей 2%, при оптимальной скорости сканирования спектра.

Влияние скорости сканирования на результаты спектральных измерений. Скорость сканирования оказывает существенное влияние на точность измерения ν , I и γ . Точность измерения может очень сильно снизиться, если скорость записи больше, чем это допустимо для данной приемно-регистрирующей системы с постоянной времени τ . В спектрометрах ИКС-11 и ИКС-12 скорость сканирования спектра определяется постоянной скоростью вращения автоколлимационного зеркала. Вследствие этого скорость сканирования спектра будет обратно пропорциональна дисперсии призм, т. е. она будет различной в разных областях спектра. Так, например, для третьей скорости записи спектра в области 700 см^{-1} она равна $10\text{ см}^{-1}/\text{мин}$, в области 800 см^{-1} — $15\text{ см}^{-1}/\text{мин}$, а в области 1450 см^{-1} — $80\text{ см}^{-1}/\text{мин}$. В области спектра ниже 1000 см^{-1} на указанных спектрометрах практически всегда можно работать с призмой NaCl на второй скорости и даже на третьей, если в спектре нет узких полос с $\gamma \leq 15\text{ см}^{-1}$ и если пренебречь смещениями полосы поглощения $\Delta\nu \leq 0,6\text{ см}^{-1}$. В области спектра выше 1200 см^{-1} при применении призмы NaCl и выше 2500 см^{-1} (призма LiF) небольшие искажения формы узких полос неизбежны даже при записях на первой скорости. Это приводит, в частности, к ухудшению практической разрешающей способности.

Другие отечественные спектрометры и спектрофотометры

Спектрометр ИКС-12. В настоящее время вместо спектрометра ИКС-11 промышленность выпускает спектрометр типа ИКС-12. Последний отличается от ИКС-11 тем, что, во-первых, в нем применяется в качестве источника света силовый стержень (глобар), а во-вторых, используется усовершенствованная усилительная система ФЭОУ-18, которая позволяет получить значительно большее усиление по току, что дало возможность в качестве регистрирующей системы использовать электронный потенциометр ЭПП-09 с непосредственной записью пером.

Принципиальная схема усилителя ФЭОУ-18 тождественна схеме двухкаскадного усилителя ФЭОУ-15 и отличается от нее применением

во втором каскаде усиления более мощной лампы накаливания, освещающей фотоэлементы.

Применение электронного потенциометра ЭПП-09 позволило значительно увеличить масштаб записи по шкале интенсивности (длина пробега пера самописца 270 мм). Вся система в совокупности позволяет пользоваться несколько меньшими ширинами щелей, вследствие чего разрешающая способность спектрометра ИКС-12 несколько выше разрешающей способности спектрометра ИКС-11.

Спектрометр ИКС-6. Оптическая система спектрометра ИКС-6 также построена по автоколлимационной схеме Литтрова. В отличие от ИКС-11 в этом спектрометре для увеличения разрешающей способности для каждой спектральной области (стекло, фтористый литий, каменная соль, сильвин, бромистый калий) применяется призмная система, состоящая из двух больших призм. Таким образом, дисперсионная система спектрометра ИКС-6 эквивалентна четырем большим призмам обычной схемы прямого хода. Разрешающая способность ИКС-6 значительно выше разрешающей способности ИКС-12. В ИКС-6 существует механизм автоматического раскрытия щелей, который позволяет получать на выходе прибора сигнал одинаковой величины во всех областях спектра.

Спектрофотометр ИКС-14. Этот прибор представляет собой двухлучевой спектрофотометр, позволяющий непосредственно получать запись спектральной кривой пропускания образца в процентах. Оптическая схема ИКС-14 представлена на рис. 108. В качестве монохроматора использована оптическая система, подобная той, которая существует в спектро-

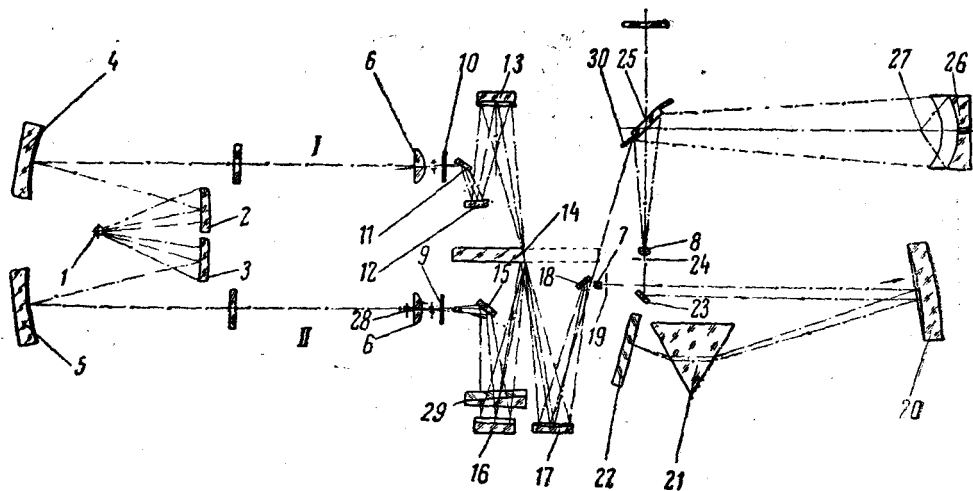


Рис. 108. Оптическая схема спектрофотометра ИКС-14

метрах ИКС-11 и ИКС-12. Размеры призм и фокусное расстояние параболического зеркала те же самые, что и в ИКС-11. В качестве источника света используется силитовый стержень; приемником служит болометр (27). Излучение стержня (I) направляется по двум каналам: каналу образца I и каналу сравнения II — с помощью системы гиперболических (2 и 3) и сферических (4 и 5) зеркал, а также коллективных линз (6, 7, 8), снижающих виньетирование излучения различными диафрагмами. В плоскости фотометрического клина (9) и клина (10),

с помощью которого можно компенсировать возможную неидентичность интенсивности излучения каналов I и II , получается увеличенное в два раза изображение источника света.

В канале *I* свет плоскими зеркалами (11, 12) направляется на торическое зеркало (13), которое создает второе изображение источника в плоскости, отражающей поверхность прерывателя (14). Аналогично этому излучение из канала *II* фокусируется плоским зеркалом (15) и торическим зеркалом (16) в виде изображения источника в плоскость отражающей поверхности прерывателя. Излучение, про-

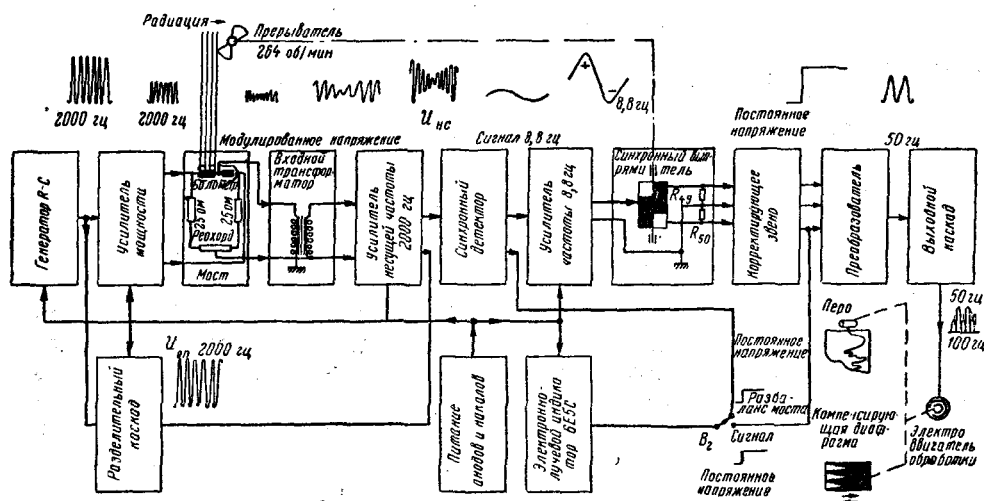


Рис. 109. Блок-схема усилителя спектрофотометра ИКС-14

пускаемое попеременно из обоих каналов, фокусируется торическим зеркалом (17) и плоским зеркалом (18) на входной щели (19). Пройдя щель, свет попадает на параболическое зеркало (20) и, отразившись от него, разлагается в спектр призмой (21), попадает на зеркало (22), отразившись от которого, вторично проходит призму (21), фокусируется зеркалом (20) и направляется зеркалом (23) на выходную щель (24). Поворачивая зеркало (22), можно направить через выходную щель лучи различных длин волн. За выходной щелью свет попадает на плоское зеркало (25) и эллиптическое зеркало (26), проектирующее изображение выходной щели на приемную площадку болометра (27) с общим увеличением $1/12$.

При работе прибора по однолучевой схеме в канал II ставятся щель (28) и клин (29). Тогда радиация из канала II, минуя монохроматор, попадает на зеркало (30) и далее на болометр.

В качестве приемника излучения используется висмутовый болометр, который включен в схему моста и образует в нем одну ветвь (рис. 109). Другая ветвь моста состоит из двух проволочных сопротивлений по 25 *ом*, между которыми включен реохорд в 1 *ом* для изменения величины разбаланса моста. На мост подается напряжение питания около 1 *в* с частотой 2000 *гц* (несущая частота) от генератора RC. Несущая частота модулируется частотой 8,8 *гц*. В диагональ моста включен входной трансформатор усилителя; со вторичной обмотки трансформатора сигнал поступает на первые каскады усилителя, которые усиливают несущую частоту и почти не усиливают низкую

частоту. Последующие каскады усиливают сигнал низкой частоты, полученный после детектирования несущей частоты.

После усиления частота 8,8 гц подается на электромеханический синхронный детектор. Последний представляет собой коллектор из двух полуколец, вращение которого согласуется по фазе с вращением зеркала прерывателя. При вращении коллектора выход усилителя низкой частоты поочередно подключается к преобразователю частоты.

При наличии сигнала (полоса поглощения) между анодами преобразователя частоты появляется переменное напряжение с частотой 50 гц; оно поступает на сетки ламп выходного каскада. В общую ветвь этих ламп включена одна из обмоток электродвигателя отработки; на вторую его обмотку подается напряжение 127 в от сети.

При наличии сигнала на входе усилителя электродвигатель вращается и перемещает фотометрический клин до исчезновения составляющей сигнала с частотой 8,8 гц. Таким образом производится запись кривой пропускания.

Такое радиотехническое устройство спектрофотометра позволяет непосредственно регистрировать на бумаге спектральную кривую пропускания образца в процентах с погрешностью $\sim 1-1,5\%$. Разрешающая способность спектрофотометра ИКС-14 не уступает разрешающей способности спектрометра ИКС-11.

Конструкция спектрофотометра дает возможность производить сканирование спектра с различными скоростями; имеется также широкий выбор масштаба развертки спектра (скорость движения бумаги). Наиболее употребительны при наличии в образце узких полос поглощения третья и четвертая скорости записи спектра, которые соответствуют скоростям сканирования 36 и 12 см⁻¹/мин соответственно. В спектрометре имеется отметчик реперных точек длин волн, которые могут по желанию печататься через 5, 10 и 20 малых делений барабана длин волн. В спектрофотометре ИКС-14, как и в ИКС-6, имеется устройство для автоматического раскрытия щелей, чтобы мощность излучения для каждого спектрального интервала, выделяемого щелями, была одинакова по всему спектру. Спектрофотометр ИКС-14 позволяет производить запись поглощения образца с линейной разверткой спектра или по длинам волн, или по частотам (волновым числам). Кроме того, предусмотрен набор дополнительных деталей, включение которых дает возможность перейти к записи спектра по однолучевой системе, когда необходимо произвести запись спектра раствора и растворителя в одной и той же кювете, чтобы исключить неидентичность кювет (положения, толщины и т. п.). В этом случае ход лучей при следующих друг за другом измерениях строго постоянен, так что случайные потери на поглощение и отражение компенсируются.

Спектрофотометры зарубежных фирм

Спектрофотометр фирмы Бекман IR-3. В этом приборе используется усилитель с запатентованным устройством. Оптическая схема прибора показана на рис. 110. Здесь 1 — штифт Нернста, питание которого регулируется фотоэлементом 2 и поддерживается постоянным; 3 — прерыватель (10 гц); 4, 5, 6, 7 — проектирующая оптика источника излучения на входную щель 8 двойного монохроматора; 9 — выходная щель. Излучение, выходящее из щели (9), направляется с помощью сферического зеркала (10) на термоэлемент (11) или передвижным зеркалом (12) — на другие приемники излучения (13 и 14) при работе в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Кюветы для жидко-

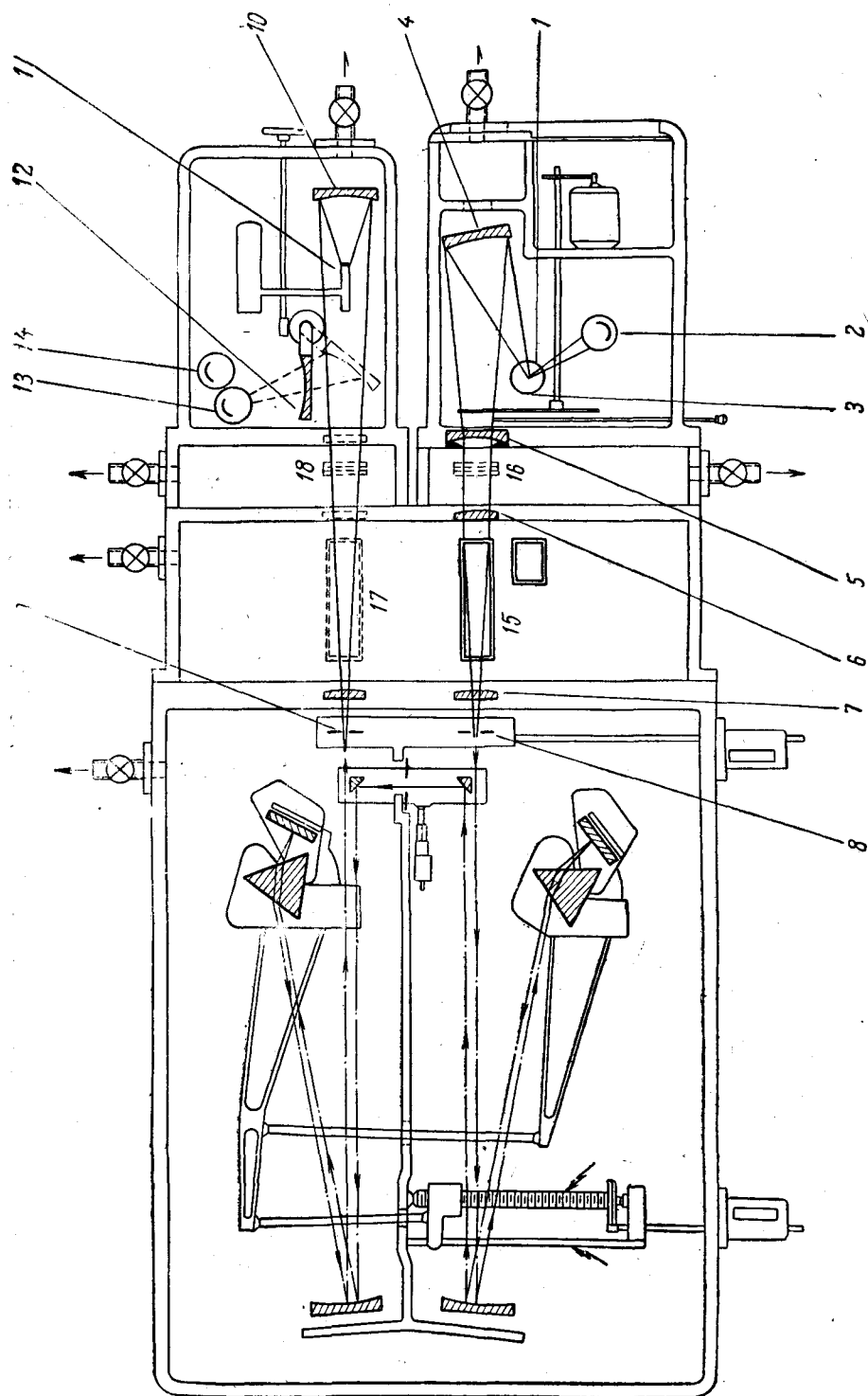


Рис. 110. Схема спектрофотометра IR-3

стей или газов могут помещаться в пучке лучей, или перед монохроматором (15 или 16), или после него (17 или 18). Весь прибор эвакуируем, так что мешающее поглощение атмосферных CO_2 , H_2O исключается. Постоянная температура прибора поддерживается путем циркуляции воды в стенках прибора. Скорость развертки спектра автоматически изменяется в зависимости от характера спектра поглощения исследуемого вещества: она уменьшается на тех участках, где происходит сильное изменение поглощения. Это позволяет детально записать спектр в возможно более короткое время.

Симметричное устройство обеих половин двойного монохроматора снижает абберрации зеркал настолько, что разрешающая способность прибора почти достигает теоретической, причем она примерно в два раза выше, чем у других приборов, вследствие четырехкратного прохождения света через призму с основанием в 7,5 см. Рассеянное излучение практически исключено.

Инфракрасный спектрофотометр UR-10. Прибор разработан и выпускается народным предприятием К. Цейс (ГДР) и представляет собой автоматический инфракрасный спектрофотометр для записи спектров поглощения (в процентах) в области спектра от 2 до 25 μ . Характеристики прибора следующие: разрешающая способность (в области 10 μ) меньше 2 см^{-1} , точность регистрации пропускания 0,5%, воспроизводимость записи спектра по шкале волновых чисел находится в пределах 1 см^{-1} . В приборе для монохроматора использована автоколлимационная схема Литтрова. Для осуществления лучшей идентичности двух каналов радиации применяются два синхронно вращающихся полудиска. Монохроматор содержит три призмы (из LiF, NaCl и KBr), постоянно расположенные на одном поворотном столике. Источником радиации служит силовый стержень. В качестве приемника радиации использован радиационный термоэлемент типа PTW, имеющий следующие характеристики: абсолютная чувствительность 25 в/вт, пороговая чувствительность $1,2 \cdot 10^{-10}$ вт, постоянная времени τ 0,04 сек, внутреннее сопротивление R 14 ом, площадь приемной площадки S $0,3 \times 3$ мм.

Усиление термотоков производит усилителем переменного тока 10 гц с коэффициентом усиления 10^{10} . Ширина полосы пропускаемых усилителем частот может изменяться в широком интервале. Постоянная времени записывающего устройства, связанная с этой шириной, может принимать значение 4, 12, 32, 50, 150 и 400 сек (на полную шкалу самописца). Скорость записи спектра (например, для призмы NaCl) может изменяться от 16 час до 10 мин).

Спектрофотометр снабжен специальным «программным механизмом», который позволяет регистрировать либо весь спектр, либо определенное количество отдельных спектральных участков в области от 2 до 25 μ . При этом в пределах выбранных интервалов запись производится медленно, с требуемым разбавлением, а в областях между ними — быстро и спектр не регистрируется самописцем.

Благодаря полной автоматизации спектрофотометр удобен в эксплуатации и не требует высокой квалификации обслуживающего сотрудника.

§ 49. ГРАДУИРОВКА ПРИЗМЕННЫХ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ

Эталонные спектры

Градуировка призмного инфракрасного спектрометра по частотам или длинам волн может быть выполнена двумя способами: 1) пу-

тем расчета хода лучей различных длин волн в оптической системе данного прибора и 2) путем градуировки спектрометра по эталонным спектрам, измеренным с помощью дифракционного спектрометра, которые могут быть приняты за нормали. Первый способ на практике применяется лишь в исключительных случаях вследствие большой трудоемкости при вычислениях и небольшой точности. Для целей аналитической практики второй способ является вполне достаточным. Однако для задач, связанных с изучением структуры молекул, этот метод в некоторых случаях не обеспечивает надлежащей точности,

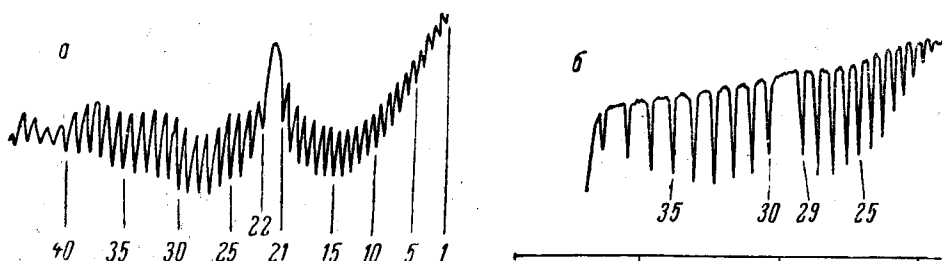


Рис. 111. Виды вращательной структуры полос поглощения:

a — поглощение CO (газ, $p = 150$ мм рт. ст., $d = 100$ мм, призма LiF)

Частоты, см^{-1}

(1) 2215,66	(12) 2179,57	(23) 2135,48	(34) 2090,56
(2) 2212,46	(13) 2176,12	(24) 2131,49	(35) 2086,27
(3) 2209,31	(14) 2172,63	(25) 2127,61	(36) 2081,95
(4) 2206,19	(15) 2169,05	(26) 2123,62	(37) 2077,57
(5) 2202,96	(16) 2165,44	(27) 2119,64	(38) 2073,19
(6) 2199,77	(17) 2161,83	(28) 2115,56	(39) 2068,69
(7) 2196,53	(18) 2158,13	(29) 2111,48	(40) 2064,31
(8) 2193,19	(19) 2154,44	(30) 2107,33	(41) 2059,79
(9) 2189,84	(20) 2150,83	(31) 2103,12	(42) 2055,31
(10) 2186,47	(21) 2147,05	(32) 2099,01	(43) 2050,72
(11) 2183,14	(22) 2139,32	(33) 2094,69	(44) 2046,14

b — поглощение HBr (газ, $p = 400$ мм рт. ст., $d = 100$ мм, призма LiF)

Частоты, см^{-1}

(22) 2674,66	(26) 2620,67	(30) 2541,90	(34) 2470,72
(23) 2661,91	(27) 2605,93	(31) 2524,85	(35) 2451,82
(24) 2648,69	(28) 2590,56	(32) 2507,21	(36) 2432,55
(25) 2634,83	(29) 2574,88	(33) 2488,98	(37) 2412,67

главным образом из-за недостатка надежных эталонов для градуировки. Для градуировки необходимо иметь различные вещества, спектры которых представляют собой отдельные, узкие, симметричные полосы поглощения; положения их максимумов должны воспроизводиться без искажений на приборах различной разрешающей способности. Такие спектры трудно подобрать для градуировки всей инфракрасной области спектра. Значительную помощь в решении этого вопроса оказало применение инфракрасных спектрометров с дифракционными решетками. Последние во много раз повысили точность измерений и позволили определить истинный контур многих полос поглощения.

Однако непосредственное сравнение спектров, записанных на дифракционном и призмном спектрометрах, резко отличных по разрешающей способности, производить очень трудно. Группа близко рас-

положенных полос поглощения может быть полностью разрешена прибором первого типа, на призмённом же приборе зачастую можно получить только огибающую контуров полос; при этом, если последние несимметричны, то положение максимума поглощения огибающей не будет совпадать с максимумом наиболее интенсивной полосы разрешенной структуры. Эти затруднения можно обойти, если отъюстировать дифракционный спектрометр так, чтобы его разрешающая способность стала одинаковой с разрешающей способностью призмённого инфракрасного спектрометра. Рекомендуемые для градуировки эталонные спектры разделяют на три класса.

За нормали I класса принимают такие точно измеренные на приборе с дифракционной решеткой линии или отдельные полосы в спектрах испускания или поглощения, которые являются одиночными, симметричными и достаточно узкими. Первому требованию удовлетворяют те линии и максимумы поглощения полос, структура которых вообще не может быть выявлена призмённым прибором из-за наличия некоторого практического предела разрешающей способности. Последнее требование не может быть сформулировано строго. На практике оно означает, что максимум данной линии должен быть настолько острым, чтобы определение его положения не вносило в измерения дополнительной ошибки. Примером нормалей I класса могут служить линии излучения ртути и вращательная структура полос поглощения простых молекул HCl в области 2600 см^{-1} и CO в области 2000 см^{-1} (рис. 111).

В качестве нормалей II класса можно принять такие линии или максимумы в спектрах поглощения или испускания, которые не удовлетворяют одному из вышеуказанных требований, но могут быть применены для градуировки призмённых спектрометров с той же точностью, как и нормали I класса, при условии сравнения полученных при градуировке записей с эталонными. Как правило, нормальными обоих классов в инфракрасной области спектра могут служить вращательные структуры полос поглощения газов и паров (CO_2 , H_2O , NH_3 , HCl , HBr , CO , CH_4).

К категории нормалей III класса можно отнести такие полосы поглощения, которые не удовлетворяют сформулированным выше требованиям, но могут быть в ряде случаев использованы для приближенной градуировки.

Метод проведения градуировки. Все записи для калибровки отдельных призм необходимо производить без их смены. Если перестановка призм неизбежна, то необходимо проверить, не изменилась ли градуировка после смены призм. Для этой цели в случае однолучевых приборов удобны полосы поглощения атмосферных CO_2 (2349 см^{-1}) и H_2O (например, $1559,6\text{ см}^{-1}$ и ряд полос спектра полистирола), а для двухлучевых — пары NH_3 , полистирол. Если обнаружено смещение, то вводят поправку для его компенсации. Эта поправка для различных областей спектра может быть неодинаковой. Подобным образом при последующих исследованиях после каждой смены призм производят проверку ее положения, записывая спектр вещества, по которому производилась градуировка.

Каждый стандартный спектр при градуировке должен быть записан не менее трех раз. При составлении графика должны быть взяты средние результаты. Положение максимумов узких полос поглощения должно воспроизводиться с точностью до 0,3 малого деления барабана; воспроизводимость записи широких полос может быть хуже. Запись должна производиться при самой медленной из используемых

скоростей. Ширина щели и усиление должны быть выбраны такими, чтобы получить оптимальное отношение между разрешением и шумами.

Значения показателей преломления материалов призм зависят от температуры; вследствие этого градуировка спектрометров может изменяться с температурой. В конструкциях современных отечественных приборов предусмотрена температурная компенсация смещения градуировки. Как показывает сравнение расчета с опытом, применяемый способ компенсации является вполне удовлетворительным в пределах изменения температуры на 3°C ; в этом интервале относительное смещение не превышает собственной погрешности прибора.

В табл. 10 представлен список веществ, спектры паров которых могут быть использованы для градуировки различных призм. Из таблицы видно, что для градуировки некоторых участков спектра нет подходящих веществ. Для этих областей спектра возможна интерполяция по формуле Гартмана, или другим, сходным с ней.

Таблица 10
Вещества, используемые для калибровки призм

Область спектра, см^{-1}	Вещество	Материал призмы
18310—4290	Hg	стекло, LiF
5435—5200	H ₂ O и CO ₂ (атмосферные)	стекло, LiF
4550—4120	CH ₄	стекло, LiF
3900—3560	H ₂ O и CO ₂ (атмосферные)	стекло, LiF, CaF ₂ , NaCl
3510—3170	NH ₃	LiF и CaF ₂
3170—2880	CH ₄	LiF и CaF ₂
3060—2725	HCl	LiF, CaF ₂ , кварц
2675—2410	HBr	LiF, CaF ₂
2400—2220	интерполяция	LiF, CaF ₂
2220—2040	CO	LiF, CaF ₂
1990—1360	H ₂ O и CO ₂ (атмосферные)	LiF, CaF ₂ , NaCl
1380—1250	интерполяция	NaCl
1360—1250	CH ₄	CaF ₂
1230—720	NH ₃	NaCl
740—420	CH ₃ OH	
720—650	CO ₂ (атмосферные)	KBr
720—280	H ₂ O и CO ₂ (атмосферные)	NaCl, KBr, CsJ

Рассмотрим в отдельности рабочие области различных призм и выберем для градуировки этих областей соответствующие нормали.

Стекло, кварц. Для градуировки призм из стекла и кварца могут быть использованы полосы поглощения, соответствующие вторым и третьим обертонам валентных колебаний C—H хлороформа и бензола. Эти полосы удовлетворяют требованиям, установленным для нормалей I класса. Эти же полосы поглощения пригодны и для градуировки призм из фтористого лития в области от 4000 до $11\,500\text{ см}^{-1}$.

В области высокой дисперсии от 4000 до 1700 см^{-1} призму из фтористого лития можно проградуировать по нормальям I класса, по вра-

щательной структуре колебательных полос поглощения молекул HCl , HBr , CO (рис. 111), а также NH_3 , CH_4 и паров атмосферной воды. Вращательная структура первых трех молекул представляет собой серию одиночных симметричных полос поглощения с узкими максимумами. Полосы поглощения NH_3 , CH_4 и паров атмосферной воды имеют сложную структуру; в зависимости от разрешающей способности инфракрасного спектрометра число и форма полос поглощения этих паров могут быть различными. Их относят к нормали II класса.

Для градуировки призм из каменной соли в области от 2000 до 660 см^{-1} используют вращательную структуру колебательных полос поглощения паров атмосферной воды, NH_3 и CO_2 (нормали II класса). Приблизленную градуировку можно производить по спектрам поглощения полистирола (тонкая пленка), пиридина и галоидопроизводных бензола.

Дисперсия бромистого калия в области от 1000 до 650 см^{-1} значительно ниже дисперсии хлористого натрия; по этой причине вращательная структура полос поглощения NH_3 , CO не разрешается. Для градуировки призм из KBr в этой области спектра используются спектры полистирола, пиридина и 1,2,4-трихлорбензола, а в области $740\text{--}400\text{ см}^{-1}$ — CO_2 , пары метилового спирта и атмосферной влаги.

Записав спектры вышеуказанных веществ, тщательно измеряют расстояния максимумов полос поглощения от реперных линий, которые печатаются на фотобумаге через каждые 100 малых делений барабана автоколлимационного зеркала. Эти измерения позволяют составить график зависимости расстояний от длины волны или частоты. Градуировка двухлучевых спектрофотометров производится с помощью спектров тех же самых веществ, которые были описаны выше; при использовании для градуировки паров атмосферной воды и CO запись спектра производится по однолучевой системе.

§ 50. ТЕХНИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ АНАЛИЗА

Спектры инфракрасного поглощения могут быть получены для любого из трех агрегатных состояний вещества. Образец, подлежащий исследованию, обычно помещается перед входной щелью спектрометра.

Для записи спектров веществ в газообразном и жидком состоянии употребляют специальные кюветы.

Кюветы для газов. Для записи спектров газов и паров употребляют простые кюветы, представляющие собой стеклянный или металлический цилиндр, к срезам которого приклеиваются специальными замазками (пигмент, клей марки БФ-2 и др.) окошки из материала, прозрачного в инфракрасной области спектра. Сочленение окошек с цилиндром производят также и с помощью резиновых прокладок. Исследуемое вещество вводится через боковую трубку в цилиндр. Обычно имеются две трубки: одна для эвакуирования воздуха, другая — для наполнения (рис. 112, а). Давление газа или пара подбирается таким, чтобы получить оптимальное поглощение. Для полной характеристики обычно записывают спектр при различных давлениях. Это необходимо потому, что оптимальное давление газа для одной области спектра может отличаться от оптимального давления в другой. В отечественных приборах длина газовых кювет составляет 20 см. В случае необходимости иметь более

толстые поглощающие слои употребляют кювету с многократным прохождением лучей. Давление паров или газов, необходимое для записи спектров поглощения для различных веществ, может изменяться в очень широких пределах, например для фтористых соединений (фтористые углеводороды, трехфтористый бор) и для олефинов оно составляет несколько миллиметров, а для слабо поглощающих веществ, таких, как хлористый водород, пары воды, — доходит до пол-атмосферы при длине поглощающего слоя 20 см. Толщина и давление подбираются такими, чтобы поглощение наиболее интенсивных полос составляло 80—95%. Чтобы это требование выполнялось, поглощающий слой газа должен содержать от 10^{18} до 10^{20} молекул/см³.

Кюветы для жидкостей. При нормальных условиях плотность жидкости приблизительно в тысячу раз больше плотности ее паров. В соответствии с этим для получения эквивалентного поглощения жидкости в инфракрасной области необходима в тысячу раз меньшая толщина слоя. Следует ожидать, что длина поглощающего слоя жидкости будет состав-

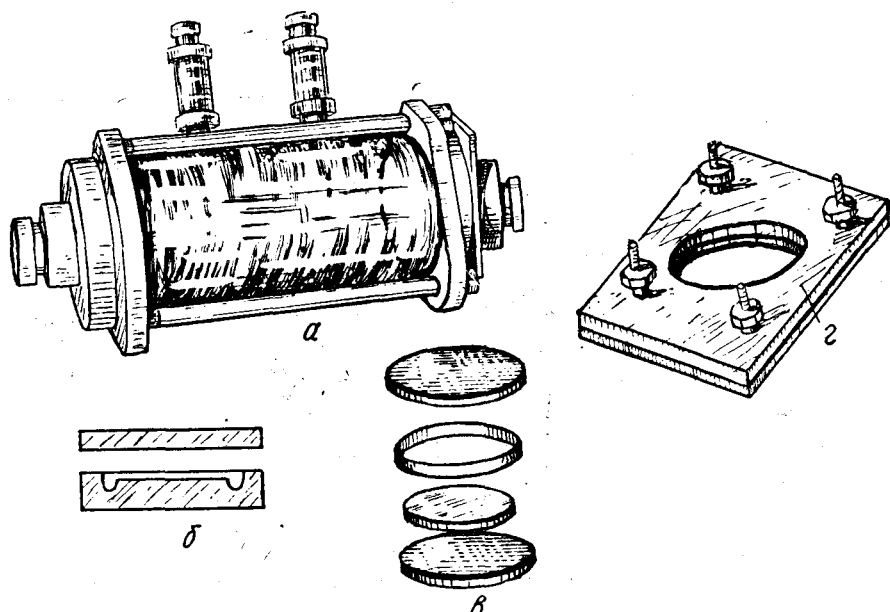


Рис. 112. Кюветы, используемые для записи инфракрасных спектров: *а* — для газов и паров; *б, в* — для жидкостей; *г* — держатель кювет

лять 0,1 мм или меньше. Для неполярных веществ (например, таких, как алифатические углеводороды) толщина жидких образцов приблизительно равна указанной верхней границе, а для полярных (как амиды или эфиры) составляет несколько микронов.

Существуют два типа кювет для жидкостей: кюветы постоянной толщины и разборные. Кюветы первого типа представляют собой две плоскопараллельные пластинки каменной соли или бромистого калия, разделенные прокладкой из свинцовой или оловянной фольги. Прокладка приклеивается к пластинкам, и собранная деталь укрепляется в специальном держателе. Жидкость наливается через отверстие в прокладке. Принцип устройства разборных кювет в одной из конструк-

ций отличается от описанного только тем, что прокладка не приклеивается к пластинкам.

Наполнение разборных кювет происходит во время их сборки: на соляную пластинку кладется прокладка, в пространство, образованное отверстием прокладки, наливается одна или несколько капель исследуемой жидкости, и кювета закрывается другой пластинкой так, чтобы в ней не оставалось воздуха. Пластинки скрепляются в особом держателе.

В другой конструкции разборной кюветы прокладок нет. На одной из пластинок-окошек вырезается круговая канавка диаметром, несколько большим высоты входной щели. Образовавшаяся центральная площадка сполнируется на необходимую глубину. Вторая пластинка остается плоской (рис. 112, б). Эта кювета удобна тем, что в случае высокой точности полировки пластинки могут образовать оптический контакт и кювета станет герметичной, что важно в случае легколетучих жидкостей. Высокой герметичности слоя жидкости можно достигнуть также ртутным уплотнением.

Подготовка образца при использовании такой кюветы происходит следующим образом. Пластишка с углублением в центре располагается на столе. Канавка заливается точно определенным количеством ртути, в углубление в центре наливают несколько капель исследуемой жидкости и закрывают второй пластинкой. Если мениск ртути выступал над плоскостью пластинки, то излишек выйдет через отверстие верхней пластинки. Кювету закрепляют в обычном держателе. Такая конструкция позволяла устанавливать кювету в эвакуированном пространстве без потери жидкости даже в случае сильно испаряющегося вещества.

В третьем варианте конструкции (рис. 112, в) разборная кювета состоит из калиброванного по длине стеклянного цилиндра, вкладыша к нему из КВг или NaCl и обычных плоскопараллельных пластинок-окошек. Толщина поглощающего слоя жидкости задается разницей в длинах цилиндра и вкладыша. Держатель кюветы обычный (рис. 112, г).

Заполнение кювет гигроскопическими веществами необходимо производить в сухой атмосфере. Для этой цели может служить ящик, склеенный из органического стекла. Боковые стенки ящика имеют отверстия, в которые с помощью фланцев закреплено по резиновой перчатке. В верхней стенке ящика имеется отверстие с хорошо уплотненной крышкой; через это отверстие вносятся образец и кювета. Такой ящик оказывается достаточно герметичным. Воздух в нем может быть осушен с помощью силикагеля, пятиоксида фосфора или других химикалий. Можно также заполнять ящик инертными газами. Поскольку ящик имеет прозрачные стенки, операция заполнения кюветы производится без особых затруднений.

При проведении количественного анализа жидкостей с помощью инфракрасных спектров основной методической трудностью является точное воспроизведение толщины исследуемого образца. Для достижения высокой точности анализа необходимо измерять спектры неизвестного и стандартного образцов в кюветах одинаковой толщины. С этой целью лучше всего использовать кювету с определенной постоянной толщиной слоя для всех анализов смесей определенного состава. При использовании разборных кювет никогда нельзя быть уверенным в точном воспроизведении толщины слоя жидкости, наполнение же неразборных кювет толщиной менее 0,01 мм довольно затруднительно. Вследствие этого измерение оптической плотности сильно поглощаю-

щих дипольных жидкостей следует проводить в растворенном состоянии. Характеристики растворителей, пригодных для инфракрасной области спектра, будут даны ниже. Следует, однако, помнить, что спектр чистого вещества может отличаться от спектра его раствора.

Измерение толщин кюветы. Измерение толщины рабочего слоя кюветы производится либо катетометром, либо интерферометрически. С помощью катетометра можно измерять слои толщиной от 0,1 до 50 мм фокусированием на внутреннюю грань сначала одного, а затем другого окошка, определяя при этом перемещение трубы. Эти измерения мож-

но выполнить с погрешностью не больше 5 μ . Однако такая погрешность уже недопустима при измерении толщин слоев, меньших 0,5 мм. Для измерения толщин от 2 мм до 5 μ можно пользоваться интерферометрическим методом.

Интерферометрический метод измерения толщины кюветы состоит в следующем. Если перед щелью спектрометра поместить пустую кювету, то вследствие интерференции между отраженными на внутренних поверхностях окон и прошедшими лучами на спектральной кривой распределения энергии источника появятся слабые максимумы и минимумы (рис. 113, а). При нормальном падении лучей условием экстремума будет

$$2d = n\lambda/2$$

(где d — толщина воздушного слоя кюветы, λ — длина волны, n — целое число) или $n = \frac{4d}{\lambda} = 4 dv$. Таким образом если по оси ординат отложить порядковые числа максимума или минимума, а по оси абсцисс — соответствующие им волновые числа, то наклон полученной прямой будет равен $4d$ (рис. 113, в).

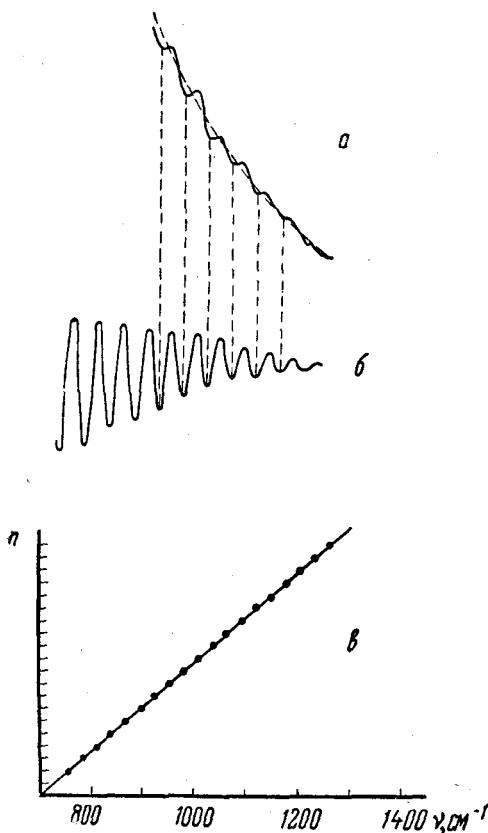


Рис. 113. Полосы интерференции, вызываемые пустой кюветой: а — однолучевой прибор; б — двухлучевой; в — график зависимости между n и положением интерференционных максимумов.

В случае однолучевых приборов метод несколько неудобен тем, что максимумы и минимумы выражены нерезко (рис. 113, а). В двухлучевых системах интерференционная картина получается совершенно отчетливой (рис. 113, б). На приборах первого типа трудно проводить измерения толщины очень тонких кювет (меньше 10 μ): интерференционные максимумы и минимумы становятся широкими и расплывчатыми и число их быстро уменьшается с толщиной.

Особенности исследования спектров растворов. Часто возникает необходимость измерения спектров инфракрасного поглощения твердых

тел или сильно поглощающих жидкостей в виде растворов в органических растворителях.

Если химическое взаимодействие между растворителем и исследуемой пробой отсутствует, то спектры двух веществ аддитивны и для получения спектра исследуемого образца достаточно исключить спектр растворителя. Однако практически выполнить это для тех областей, где полосы поглощения обоих веществ накладываются, бывает трудно. По этой причине нужно стремиться к получению возможно более концентрированных растворов и употреблять тонкие слои, чтобы полосы поглощения исследуемого вещества проявлялись наиболее резко, а полосы растворителя были слабыми. Желательно измерять спектр поглощения в таком растворителе, который не имел бы заметного поглощения в исследуемой области спектра. Вследствие того что каждый растворитель имеет поглощение в какой-либо области спектра, для получения полного спектра исследуемого вещества приходится использовать несколько растворителей. Выбор растворителей зависит от степени растворимости исследуемого вещества в различных растворителях и от области пропускания последних. На рис. 91 были представлены спектры в области от 3 до 20 μ некоторых доступных растворителей, которые можно легко очистить дистилляцией или другими способами. Данные относятся к толщине слоя жидкости в 0,1 мм. При использовании более тонкого слоя полосы поглощения заметно сужаются. Наиболее употребительные растворители для различных областей спектра приведены в табл. 11.

Для установления истинного спектра различных веществ рекомендуется записывать их спектры как в твердом состоянии, так и в ра-

Таблица 11

Растворители для различных областей спектра

Спектральная область, см ⁻¹	Хорошие растворители
500—600	Сероуглерод, циклогексан, бензол, четыреххлористый углерод, хлороформ, диоксан, метилформиат
600—700	Сероуглерод, циклогексан, ацетон, четыреххлористый углерод, ацетонитрил
700—800	Сероуглерод, циклогексан, диоксан, нитрометан, метилацетат
800—900	Этиленхлорид, ацетонитрил
900—1000	Сероуглерод
1000—1100	Сероуглерод, четыреххлористый углерод, хлороформ
1100—1200	Сероуглерод, четыреххлористый углерод, этиленхлорид, ацетонитрил
1200—1300	Сероуглерод, ацетонитрил
1300—1400	Сероуглерод, четыреххлористый углерод, хлороформ, пиридин
1400—1500	Четыреххлористый углерод
1500—1600	Циклогексан, метилциклопентан, бензол, хлороформ, диоксан, ацетонитрил, метилацетат, ацетон
1600—2000	Сероуглерод, циклогексан, четыреххлористый углерод, хлороформ, ацетонитрил
2000—2400	Циклогексан, метилциклопентан, бензол, четыреххлористый углерод, хлороформ, нитрометан, этиленхлорид, пиридин
2400—2800	Сероуглерод, бензол, четыреххлористый углерод, хлороформ, дихлорэтилен, ацетонитрил, пиридин, метилформиат
2800—3200	Сероуглерод, четыреххлористый углерод

створах. Сопоставление этих спектров может часто дать добавочные сведения о природе исследуемого вещества и о характере его взаимодействия с растворителями.

Использование воды как растворителя при измерениях спектров в инфракрасной области. Раньше вода считалась непригодным растворителем при записи спектров инфракрасного поглощения вследствие того, что она обладает интенсивным поглощением в широких областях инфракрасного спектра, а также потому, что она растворяет окна обычно используемых кювет.

В последние годы сделаны большие успехи в производстве оптиче-

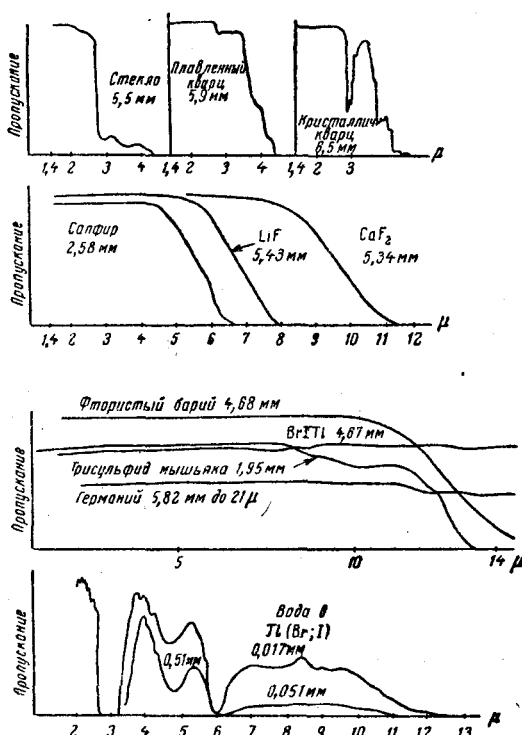


Рис. 114. Спектры пропускания веществ, не растворяющихся в воде и пригодных для использования в качестве окошек кювет

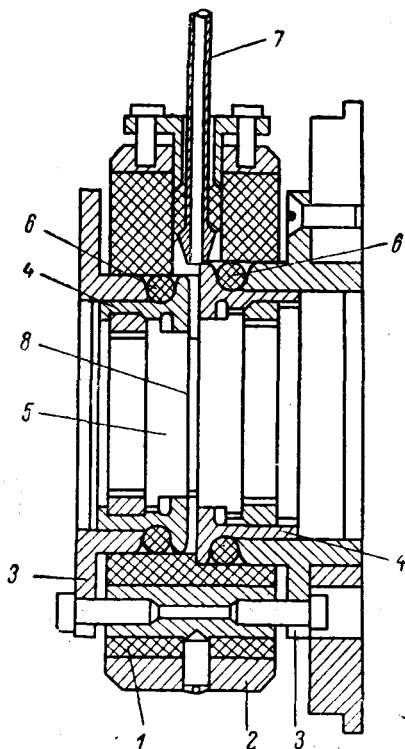


Рис. 115. Кювета для водных растворов и агрессивных жидкостей

ских кристаллов, стойких к воде. Можно указать по крайней мере на девять веществ, пригодных к использованию в качестве окошек кювет для водных растворов. Ниже приведены спектры поглощения этих материалов. На рис. 114 представлены спектры поглощения стекла, плавленого кварца, кристаллического кварца, сапфира и других веществ. Стекло и кристаллический кварц прозрачны до 2,6 μ , плавленый кварц — почти до 4 μ , сапфир — почти до 6 μ . Эти материалы имеют ценные свойства: они могут быть припаяны к корпусу из стекла сорта пирекс и не разрушаются кислотами.

Фтористый литий и фтористый кальций прозрачны в еще более широкой спектральной области: LiF до 7 μ , CaF_2 до 10 μ .

Трисульфид мышьяка имеет недостаток, выражающийся в больших потерях света, обусловленных рассеянием. Он может быть использован в области до 12,5 μ ; BaF — до 13 μ .

Германий и бромйодид таллия пропускают инфракрасное излучение еще в более длинноволновой области спектра — до 21 μ , $\text{Ti}(\text{Br}, \text{I})$ — до 35 μ . Нужно сказать, что большие кристаллы германия в настоящее время можно легко получить. Однако оказалось более удобным защищать пластинки из каменной соли тонким слоем германия (около одного микрона толщины) путем термического распыления.

Хлористое серебро прозрачно до 25 μ . Его можно использовать как материал для окошек кювет для водных растворов, однако оно имеет несколько недостатков. Вследствие пластичности окошки из AgCl легко деформируются, не сохраняют плоскость после полировки; кроме того, они должны защищаться от действия ультрафиолетового и видимого света; потери на отражение примерно такие же большие, как и у $\text{Ti}(\text{Br}, \text{I})$.

В некоторых случаях для водных растворов можно употреблять и окошки из каменной соли, особенно тогда, когда в качестве растворителя можно использовать концентрированный раствор NaCl . В этом случае после употребления пластинку необходимо вновь полировать.

Представление о характере прозрачности воды в инфракрасной области можно составить по ее спектрам поглощения. На рис. 114 представлены спектры поглощения воды при толщине слоев в 0,017 и 0,051 мм. Опыты показывают, что можно применять кюветы с толщиной слоя водного раствора в 0,05 мм в области спектра от 7 до 11 μ без потери чувствительности прибора. При использовании концентрированных водных растворов можно получать спектры достаточной интенсивности со значительно меньшими поглощающими слоями. В областях спектра около 3 и 6 μ вода полностью поглощает в указанных выше толщинах и о поглощении растворенного вещества в этих участках спектра ничего нельзя сказать. Однако в растворах тяжелой воды D_2O эти области спектра прозрачны: полосы поглощения перемещаются к 4 и 8,25 μ .

Пленки фторопласта-4 (тефлона) толщиной 5—20 μ прозрачны до 12,5 μ . Их можно использовать в качестве защитных слоев окошек кювет при заполнении их различными водными растворами, кислотами и другими веществами, которые разрушают кристаллические пластинки галоидных солей щелочных металлов.

Чертеж кюветы, корпус и окошки которой изготовлены из тефлона, представлен на рис. 115, где 1 — корпус кюветы, изготовленный также из фторопласта-4; 2 — кольцо-держатель; 3 — букса; 4 — рамка для натягивания пленки; 5 — пластинки из каменной соли для выравнивания пленки; 6 — резиновые кольца для вакуумного уплотнения; 7 — микропилетка; 8 — пленка фторопласта-4. Наполнение кюветы исследуемым веществом производится с помощью стеклянной микропипетки (7), оканчивающейся шлифом, входящим в корпус кюветы.

Приготовление образцов для анализа твердых веществ. Плотность твердых веществ — того же порядка, что и плотность жидких. Поэтому толщины поглощающих слоев твердых тел, пригодные для записи спектров инфракрасного поглощения, близки к толщине слоев жидкостей. При записи спектров минералов оптимальная толщина находится в пределах от десятых долей микрона до нескольких микрон.

Сплошные слои такой толщины из твердого вещества можно получить лишь путем плавления легкоплавких веществ, осаждения из раствора или образования пленки. Во многих случаях для получения инфракрасных спектров используют вещество в виде порошка и тол-

щину слоя характеризуют числом мг/см^2 . Однородный слой порошка, пригодный для записи спектра, получить довольно трудно: часто получают образцы, сильно рассеивающие падающее излучение. Для приготовления слоев из таких дисперсных веществ, обладающих относительно малым рассеянием света, существует несколько методов: метод пасты в парафиновом масле, прессование совместно с порошком КВг и седиментация.

Значительное уменьшение рассеянного света при использовании пасты твердого вещества в парафиновом масле или при прессовании его совместно с порошком бромистого калия обусловлено в обоих случаях снижением разности показателей преломления твердого тела и окружающей его среды по сравнению с тем, когда порошок исследуемого вещества находится в воздухе.

Метод пасты в очищенном парафиновом масле. Этот метод можно применять почти для любых твердых образцов; он прост и не требует больших затрат времени, дает узкие, хорошо выраженные полосы вследствие уменьшения рассеянного света; характеризуется однородностью толщины слоя, допускающей стандартизацию условий изготовления образца. Однородность распределения образца по площади близка к однородности растворов. Применение масляной эмульсии имеет перед раствором еще то преимущество, что масло очень прозрачно. Спектр инфракрасного поглощения парафинового масла состоит из четырех узких полос между 2,5 и 15,5 μ : интенсивного дублета при 3,43 и 3,51 μ и двух полос средней интенсивности при 6,85 и 7,27 μ . Процедура приготовления образца сводится к следующим операциям.

Твердый образец растирается в агатовой ступке вместе с маслом в течение 10—15 мин (в некоторых случаях более эффективно добавлять масло после растирания образца). Окончив растирание, пасту маленьким шпателем распределяют вдоль одного конца соляной пластинки. Второй покровной соляной пластинкой скользят по первой, распределяя пасту по пластинке и выдавливая некоторую часть ее.

Обычно готовят два препарата для записи полного спектра. Для большинства соединений в области спектра от 2 до 8 μ наилучшие результаты дает следующее соотношение: 10 мг образца и 2 капли (25 мг) парафинового масла и 30 мг образца в 2 каплях масла для области от 8 до 15 μ .

При обычной процедуре получают слои с содержанием образца около 1 мг/см^2 . Это соответствует толщине слоя пасты приблизительно в 0,01 мм. Среднее время, затрачиваемое на приготовление одного образца, 15—25 мин.

Метод прессования совместно с КВг. Другой способ приготовления образцов состоит в смешивании тонко измельченной пробы с порошком КВг и прессовании смеси под большим давлением (10 т/см^2) в прозрачные тонкие диски (диски из КВг). Этот метод особенно удобен для изучения малых количеств нерастворимых веществ. При исследовании этим методом образцы не рассеивают излучение в области выше 2 μ . Кроме того, КВг не имеет полос поглощения до 28 μ , что дает возможность исследовать вещество в широкой области спектра.

Диаметр прессуемого диска зависит от высоты щели спектрометра (12—25 мм), а толщина находится в пределах от 0,5 до 2,5 мм.

В качестве материала для прессования используется бромистый калий высокой чистоты (оптической). Диски, полученные из такого материала, толщиной 1 мм имеют пропускание около 95% в области спектра от 2 до 15 μ . Диски из менее чистого материала могут погло-

шать в области 7 и 9 μ . Их можно применять в том случае, если исследуемое вещество не имеет в этих областях собственных полос поглощения.

Для подготовки к прессованию бромистый калий первоначально перемалывается, просеивается через металлическое сито 230 меш, а затем просушивается при 135° в течение 48 часов. Рекомендуется перемалывать и просеивать относительно большие количества (25—50 г) и после сушки расфасовывать порошок на порции в 3—5 г.

Для прессования одной пластинки диаметром 35 мм необходимо 200—500 мг бромистого калия и от 1 до 5 мг исследуемого вещества.

Этот метод может быть использован для количественных измерений оптической плотности образца, а следовательно, и при проведении количественного молекулярного спектрального анализа. В последнем случае необходимо соблюдение ряда стандартных условий работы, поскольку установлено, что размер частиц прессуемой смеси оказывает существенное влияние на измеряемую величину поглощения.

Осаждение из раствора. В том случае, когда образцы, приготовленные описанными выше методами, дают неудовлетворительный спектр (или когда необходимо исследовать область, где поглощает парафиновое масло), твердое вещество может быть осаждено на прозрачную для данной области спектра пластинку путем испарения из подходящего растворителя. Для этой цели могут быть использованы следующие растворители: ацетон, ацетонитрил, ацетофенон, бензол, муравьиная кислота, дейтерированный метанол, тяжелая вода, метанол, пиперидин, пиридин, тетрахлорэтан, вода, уксусная кислота, четыреххлористый углерод, циклогексанол, диоксан, этиловый спирт, этилформиат.

Желательно, чтобы слой был прозрачным, аморфным, или стеклообразным, или в виде больших однородных кристаллов без промежутков. Некоторые вещества после испарения растворителя дают слой, состоящий из мелких порошкообразных кристалликов, сильно рассеивающих падающее излучение. Выбор растворителя делается на основании его растворяющей способности и кристаллизующих свойств. Когда ни один из растворителей не образует удовлетворительного слоя, бывает иногда полезно использовать смесь растворителей. Для этой цели рекомендуются следующие смеси: вода и этиловый спирт, пиридин и хлороформ, пиридин и диоксан и некоторые другие. После того как подходящий растворитель выбран, дальнейшая процедура нанесения слоя сводится к следующему: около 10 мг образца в виде порошка помещается на пластинку из каменной соли; на порошок добавляют несколько капель растворителя; образующуюся смесь распределяют маленьким шпателем равномерно по поверхности пластинки; растворителю дают испариться, после чего на пластинке остается твердый слой. Если соединение имеет низкую точку плавления, иногда возможно получить удовлетворительный слой расплавлением нескольких миллиграммов вещества между соляными пластинками.

Метод седиментации. При решении задач структурного характера приготовление тонких слоев твердых веществ производят также путем седиментации тонко размолотого порошка на подложку, прозрачную в данной области спектра.

Пфунд и Анри нашли, что твердое вещество, растертое в порошок, при диаметре частиц, меньшем чем длина волны инфракрасного излучения, в тонком слое дает истинный спектр поглощения.

Инфракрасные спектры поглощения хорошего качества получают-

ся, если диаметр частиц не превосходит 5 μ . Приготовление таких слоев производится следующим образом. Пять граммов образца тщательно растирают или размалывают и просеивают через сито 150 меш. Отобранный порошок заливают дистиллированной водой (250 см³), в которой растворено небольшое количество диспергирующего агента. Для минералов, подобных глинам, в качестве диспергирующего агента рекомендуется 15 см³ 0,2 н. оксалата натрия; для карбонатов, силикатов и других неорганических препаратов — 5 капель метасиликата натрия. Смесь сильно встряхивается в течение 10 мин. Суспензия переливается в измерительный цилиндр и оставляется стоять два часа. К концу этого времени верхние 12,5 см будут содержать частицы диаметром менее 5 μ .

Точное распределение частиц по размерам может быть вычислено по закону Стокса. Оно несколько изменяется в зависимости от удельного веса образца и температуры. Верхние 12,5 см суспензии сливают и центрифугируют, чтобы отделить седимент от раствора диспергирующего агента. Седимент сушится при 105—110° в течение 24 часов и до употребления помещается в эксикатор. Иногда трудно предотвратить коагуляцию тонкой суспензии, в частности глин. Если в грануляте во время отстаивания образуется резкая разделяющая линия, то это указывает на возникновение коагуляции, и образец должен снова быть диспергирован с другим агентом. Некоторые образцы образуют гели. Это можно предотвратить растворением образца в отношении 4:1 в дистиллированной воде с добавлением 0,1 г гексаметофосфата натрия. Глины, такие, как монтмориллонит, часто коагулируют при сушке. Иногда этого можно избежать сушкой при низкой температуре. Если это не помогает, то образец седиментируют в изопропиловом спирте и сохраняют как пасту до употребления.

Высушенные образцы растираются в маленькой ступке для разделения частиц, приставших друг к другу, и некоторое количество порошка кладут на пластинку из каменной соли. Туда же добавляют несколько капель изопропилового спирта, чтобы образовать пасту. Паста равномерно распределяется по пластинке микронплателем. После испарения спирта на подложке остается тонкий равномерный слой вещества. Препарат готов для исследования.

Исследование поверхностных слоев на отражающей подложке. В настоящее время широкое применение находит новый метод записи инфракрасных спектров поглощения разнообразных веществ, из которых можно образовать тонкий слой на зеркально отражающей подложке. В этом случае световой поток канала образца отражают гранью алюминированной стеклянной призмы (1) на образец, который в виде пленки или тонкого слоя жидкости нанесен на плоское зеркало (2). Пройдя слой образца, световой поток отражается от зеркальной подложки, при этом снова проходит слой вещества, а затем его направляют на входную щель спектрометра отражением от второй зеркальной грани призмы (рис. 116).

Этим методом может быть выполнен целый ряд исследований в условиях, более тесно приближающихся к тем, которые существуют в действительности, например: изучение скорости потери растворителя, скорости вулканизации каучука, термической стабильности поверхностных покрытий и др.; с помощью этого метода могут быть исследованы водные эмульсии и производственные покрытия, которые уже нанесены на металлические детали.

Спектры, полученные описанным методом, отличаются от обычных спектров поглощения в двух отношениях: 1) присутствуют слабые по-

лосы, обусловленные интерференцией внутри поглощающего слоя; 2) в максимумах полос, где поглощение достигает 100% при использовании отражающей подложки, поглощение будет всегда меньше 100% вследствие отражения от поверхности пленки.

Последнее обстоятельство при количественных измерениях будет служить источником систематических ошибок, по характеру эквивалентных присутствию в спектральном приборе рассеянного света. Опыты показали, что этот недостаток метода можно исключить, если применять иммерсионную жидкость, снижающую отражение. Эта жидкость должна иметь показатель преломления, близкий к показателю преломления вещества исследуемой пленки. Для некоторых материалов такой жидкостью может служить четыреххлористый углерод, прозрачный в инфракрасной области от 2 до 11 μ , а в области от 11 до 15 μ — циклогексан. Для устранения излучения, отраженного от поверхности пленки, капля иммерсионной жидкости помещается между пленкой и покровной пластинкой из каменной соли (отражение от пластинки NaCl не превышает 4%).

Принцип, положенный в основу записи спектров инфракрасного поглощения слоя вещества на отражающей подложке, используется также для исследования природы адсорбции и адгезии различных материалов на металлических поверхностях. В этом случае необходимо исследовать спектры пленок толщиной, не превышающей 10 монослоев, так как в более толстых пленках картина взаимодействия вуальруется веществом пленки, невозмущенным связью с подложкой.

Хотя толщина таких пленок в 100—500 раз меньше тех, которые обычно используются при записи инфракрасных спектров, все же возможно получать спектры и таких тонких пленок. В этом случае используется многократное отражение между двумя зеркальными поверхностями, на которых нанесена такая тонкая пленка и спектрометр с удлиненной шкалой отсчета.

Следует заметить, что при исследовании спектров анизотропных пленок толщиной в несколько монослоев на металлических зеркалах будет наблюдаться дихроизм поглощения пленок, именно: в инфракрасном спектре наиболее интенсивно будут проявляться те формы колебаний, при которых изменение дипольного момента будет происходить перпендикулярно к поверхности металла, а полосы поглощения, обусловленные изменением дипольного момента в направлениях, параллельных поверхности металла, будут очень слабыми. Это свойство тонких слоев используется для установления их структуры (характера ориентации молекул по отношению к подложке).

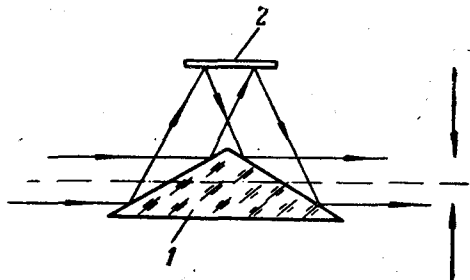


Рис. 116. Устройство для получения спектров поглощения с помощью отражения от зеркальной подложки

КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ

§ 51. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ НОРМАЛЬНЫХ И РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПАРАФИНОВ

Нормальные парафиновые углеводороды

Как было указано в главе 9, нормальные парафиновые углеводороды можно характеризовать пятью различными типами колебаний: валентными ν_{CH} , ν_{CC} , деформационными δ_{HCH} , δ_{SCH} и δ_{CCC} . Рассмотрим более подробно отдельные типы колебаний и характер их проявления в инфракрасном спектре поглощения.

Валентные колебания связи СН. В нормальных и разветвленных парафиновых углеводородах связи СН входят в метильные (CH_3), метиленовые (CH_2) группы и группы СН третичных углеродных атомов

в структурах $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- \\ | & | & | \\ \text{H} & \text{R} & \text{H} \end{array}$. Валентные колебания этих связей лежат

в области спектра от 2750 до 3000 см^{-1} и активны как в спектре инфракрасного поглощения, так и в спектре комбинационного рассеяния. В спектре поглощения в зависимости от дисперсии прибора наблюдаются от 2—3 (призма из NaCl) до 5 полос (призма из LiF). Метильные и метиленовые группы имеют два типа колебаний: симметричное и антисимметричное. Волновые числа (частоты), отвечающие максимумам полос поглощения отдельных форм колебаний, приведены в табл. 12, а формы колебаний — на рис. 117 (а и в — антисимметричные, б и г — симметричные колебания).

Показатели поглощения, относящиеся к максимумам полос поглощения отдельных функциональных групп CH_3 , CH_2 и СН (отнесенные

Таблица 12

Значения частот валентных колебаний С—Н-связей

Тип колебания	CH_3	CH_2	СН
Симметричное	2872	2853	2890
Антисимметричное	2962	2926	

к одной группе), оказались непостоянными для парафиновых углеводородов различного строения; поэтому их использование для определения количественного состава углеводородов ограничено.

В инфракрасном спектре полоса поглощения 2890 см^{-1} имеет низкую интенсивность по сравнению с другими полосами поглощения, обусловленными валентными колебаниями СН в группах CH_2 и CH_3 ; отнесение полосы с волновым числом 2890 см^{-1} к валентным колебаниям С—Н при третичном атоме углерода справедливо не во всех случаях.

Деформационные колебания. Метильные группы CH_3 имеют два хорошо выраженных в инфракрасном спектре деформационных колебания: симметричное и антисимметричное. Антисимметричное колебание СН-связи метильной группы в нормальных парафинах имеет частоту 1460 см^{-1} ; оно активно как в спектре комбинационного рассеяния, так и в инфракрасном спектре. Частота симметричных колебаний лежит в области $1380\text{—}1378\text{ см}^{-1}$ и активна в инфракрасном спектре, но слаба или отсутствует в спектре комбинационного рассеяния. Полоса поглощения, обусловленная этим колебанием, может быть использована для количественного определения метильных групп.

Согласно классификации деформационных колебаний СН в метиленовых группах, данной М. А. Ельяшевичем, принято разделять их на внутренние деформационные колебания, связанные с изменением угла HCH , и внешние деформационные колебания, обусловленные изменением углов CCH , а также более сложным суммарным изменением углов этого типа.

В английской литературе эти формы колебаний принято разделять на четыре типа: ножничные, маятниковые, веерные и крутильные. Эти колебания можно представить схематически следующим образом:

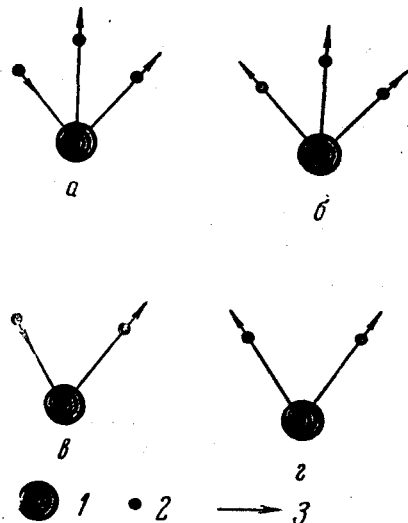
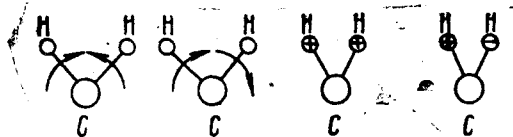


Рис. 117. Виды валентных колебаний атомов С—Н-связи: 1 — атом С; 2 — атом Н; 3 — направление движения атома Н



Направление движения атомов водорода в плоскости связей HCH обозначено изогнутыми стрелками, а движение, перпендикулярное к этой плоскости, знаками $+$ и $-$ (в направлении за плоскость и вверх от плоскости чертежа соответственно).

а) Метиленовые внутренние деформационные колебания (ножничные) в нормальных парафиновых углеводородах жидкой фазы проявляются полосой с волновым числом 1467 см^{-1} . Они

активны как в спектре инфракрасного поглощения, так и в спектре комбинационного рассеяния. В насыщенных углеводородах длинной цепи — алканах — они особенно легко определяются вследствие характерной узости и высокой интенсивности полосы поглощения.

б) Метиленовые внешние деформационные колебания (маятниковые) интенсивно проявляются только в спектре инфракрасного поглощения; в спектре комбинационного рассеяния они не активны. В нормальных парафиновых углеводородах длинной цепи в жидкой фазе эти колебания имеют частоту около 720 см^{-1} . В углеводородах высокого молекулярного веса (выше нормального нонана) волновое число этой полосы не изменяется и имеет значение 720 см^{-1} . В нормальных парафинах с более короткой длиной цепи оно закономерно смещается к более высоким значениям. Значение волнового числа этой полосы может быть использовано для определения углеводородов, содержащих 2, 3, 4, 5 углеродных атомов.

в) Внешние деформационные колебания метиленовой группы проявляются также в области около 1300 см^{-1} (веерные и крутильные колебания). В спектре инфракрасного поглощения они слабы, но интенсивны в спектре комбинационного рассеяния. В инфракрасном спектре нормальных парафинов полосу $1306\text{—}1303$ относят к симметричным неплоским деформационным колебаниям.

Валентные колебания углеродного скелета молекул нормальных парафинов в инфракрасном спектре поглощения проявляются с относительно слабой интенсивностью и вследствие этого имеют малое значение для структурного анализа.

Деформационные колебания углеродного скелета имеют низкие частоты, их волновые числа обычно ниже 500 см^{-1} , и вследствие этого их инфракрасный спектр еще недостаточно хорошо изучен.

Спектры разветвленных парафинов

Как было показано в главе 9, введение разветвления в линейную цепь парафинового углеводорода вызывает значительные изменения в его колебательном спектре. Примеры преобразований спектра при различных формах разветвления были рассмотрены в главе 9 на основе работ Б. И. Степанова.

Рассмотрим специфические характеристики инфракрасных спектров молекул разветвленных парафиновых углеводородов и использование их для аналитической практики. Наибольшие отличия инфракрасных спектров изопарафинов от спектров нормальных парафинов проявляются в валентных колебаниях углеродной цепочки и в деформационных колебаниях групп CH_2 и CH_3 .

Метильная группа в середине цепи. Включение в нормальную парафиновую цепочку разветвления в виде изолированной * CH_3 -группы образует третичный углеродный атом со связью CH . Валентное колебание этой связи CH проявляется около 2890 см^{-1} , а деформационное, связанное с изменением величины угла CSH , — между $1360\text{—}1330\text{ см}^{-1}$. Это колебание в инфракрасном спектре имеет низкую интенсивность или совсем не проявляется. На полосу поглощения валентного колебания CH накладывается поглощение валентных колебаний групп CH_2 и CH_3 . По этим причинам валентные и деформационные колебания связи CH третичного углеродного атома не используются при определении количественного состава углеводородов.

* Группа CH_3 считается изолированной, если она отделена связями CH_2 от других CH_3 -групп.

Наиболее полезна для определения числа изолированных групп CH_3 полоса деформационных колебаний этой группы в области $1383\text{--}1377\text{ см}^{-1}$. Показатель поглощения этой полосы, рассчитанный на одну CH_3 -группу, постоянен, за исключением нормальных парафинов ниже C_7 (где он уменьшается). Этот показатель можно использовать для количественного определения концентрации изолированных CH_3 -групп. Полоса расщепляется, когда две (или более) метильные группы присоединяются к общему атому углерода (см. ниже).

Имеются указания, что полоса поглощения $1159\text{--}1151\text{ см}^{-1}$ может быть также использована для обнаружения изолированных внутренних гетеричных атомов. Эта полоса, однако, очень часто испытывает помехи от сильного поглощения с коротковолновой стороны спектра при наличии соединений с одним или двумя метильными замещениями у второго углеродного атома молекулы.

Две метильные группы у общего третичного углеродного атома (разветвление типа 2-метил). Структура $\text{C}-\text{C}-\text{R}$ с одним третичным

$$\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{R} \end{array}$$

углеродным атомом может быть установлена по хорошо выраженной резкой полосе поглощения в области $922\text{--}919\text{ см}^{-1}$, за исключением

$$\begin{array}{c} \text{C} \qquad \text{C} \\ | \qquad | \\ \text{C}-\text{C}- \qquad -\text{C}- \\ | \qquad | \\ \text{C} \qquad \text{C} \end{array}$$

случаев, когда R содержит $\text{C}-\text{C}-$, $-\text{C}-$, или в случаях, когда разветвление присоединяется к группе $\text{C}-\text{C}-$. Интенсивность поглощения

$$\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}-\text{C}- \end{array}$$

этой полосы в зависимости от окружения изменяется в довольно широких пределах.

Рассматриваемый структурный элемент $\text{C}-\text{C}-\text{R}$ может быть ха-

$$\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{R} \end{array}$$

рактеризован также полосой $1372\text{--}1368\text{ см}^{-1}$, однако в этой области

$$\begin{array}{c} \text{C} \qquad \text{C} \\ | \qquad | \\ \text{C}-\text{C}- \qquad -\text{C}- \\ | \qquad | \\ \text{C} \qquad \text{C} \end{array}$$

поглощают и группы $\text{C}-\text{C}-$ и $-\text{C}-$. Полоса $1389\text{--}1381\text{ см}^{-1}$ также

$$\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}-\text{C}- \\ | \\ \text{C} \end{array}$$

характерна для этого типа разветвления, однако группа $-\text{C}-$ здесь

$$\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}-\text{C}- \\ | \\ \text{C} \end{array}$$

также поглощает, но зато группа $\text{C}-\text{C}-$ поглощает в более коротковолновой области спектра.

Структуру $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{R}$ характеризует полоса $1171\text{--}1168\text{ см}^{-1}$. Эта

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}- \end{array}$$

полоса иногда сопровождается другой полосой примерно той же интенсивности при $1151\text{--}1140\text{ см}^{-1}$. Когда встречается разветвление у

третьего углеродного атома, полоса поглощения заметно смещается в сторону длинных волн, однако пока еще отсутствуют данные для установления связи этого смещения с типом разветвления.

Другие соединения

Инфракрасные спектры нафтенов. Замыкание метиленовой цепи в кольцевые системы не приводит к существенным изменениям их колебательного спектра. Спектры циклических парафинов и парафинов с открытой цепью подобны и поэтому трудно установить отличия спектров алкилзамещенных циклопарафинов от спектров обычных парафинов. Для циклопропана характеристическими частотами могут служить волновые числа 810, 890, 1010, 3025, 3095 см^{-1} ; для циклобутана 910—930, 1220 и 2980 см^{-1} . Особенно неблагоприятны условия для спектрального отождествления циклопентана: колебательный спектр последнего не имеет полос поглощения, которые не совпадали бы с полосами поглощения других углеводородов; можно вести анализ только по полосам 900 и 2955 см^{-1} . Для анализа циклогексана может быть использована полоса поглощения в области 860—890 см^{-1} , с некоторыми ограничениями полоса 1260 см^{-1} , а также полоса 2925 см^{-1} . Для количественного анализа смесей нормальных и изопарафинов в большинстве случаев требуется высокое спектральное разрешение.

Обертоная область спектра. Для анализа парафиновых углеводородов большое значение имеет использование области обертонов валентных колебаний CH . В этой области спектра также имеются характеристические частоты валентных колебаний CH отдельных групп. Вследствие различной ангармоничности колебаний групп CH , CH_2 и CH_3 их обертоновые частоты валентных колебаний оказываются различными. Так, частота второго обертона группы CH_2 равна 8235 см^{-1} ; группы CH_3 — 8360 см^{-1} ; частота третичной CH -связи — 8150 см^{-1} ; частоты вторых обертонов CH_2 -групп циклопентана — 8375 см^{-1} ; циклогексана — 8400 см^{-1} ; ароматической CH -связи — 8710 см^{-1} . В этой области спектра можно получить высокое спектральное разрешение и по этим причинам имеется возможность проводить молекулярный спектральный анализ группового состава высокомолекулярных углеводородов вплоть до 34 углеродных атомов в цепи.

Гидроксильные соединения. Гидроксильная группа в спиртах, кислотах, гидроокисях и других соединениях дает характеристические частоты колебаний, активные как в спектре инфракрасного поглощения, так и в спектре комбинационного рассеяния. Эти частоты обусловлены главным образом валентными колебаниями связи OH , причем проявление их связано с рядом особенностей, зависящих от молекулярного взаимодействия — образования так называемой водородной связи. Последняя состоит в том, что одновалентный атом водорода, связанный химической связью с атомами фтора, кислорода, азота или другими в какой-либо молекуле, может вступать во вторичную, более слабую связь с атомами фтора, кислорода или другими, принадлежащими другой молекуле (межмолекулярная водородная связь), или с другими группами атомов той же молекулы, что и сам атом водорода (внутримолекулярная водородная связь). Основные проявления водородной связи в колебательных спектрах будут рассмотрены на примере гидроксильных соединений. Спектроскопические исследования показали, что химические связи и электронное строение молекул и отдельных групп при образовании водородной связи $\text{O—H}\cdots\text{B}$ (где B — атом O , F , N) претерпевают характерные изменения. При образовании водородной связи

значительно изменяются частота, ширина и интенсивность спектральной полосы, характерной для колебания группы ОН.

Колебательный спектр молекулы воды при отсутствии ассоциации (паровая фаза) состоит из трех полос поглощения, максимумы которых отвечают волновым числам 3755,8, 3651,7 и 1595 см^{-1} . Первые два числа обусловлены антисимметричным и симметричным валентными колебаниями, а третье — деформационным колебаниями молекул воды. Как в молекуле воды, так и в большинстве других молекул, содержащих гидроксильную группу, валентное колебание ОН представляет собой характеристическое колебание. Энергия колебания молекулы с указанной характеристической частотой почти целиком сосредоточена в колебании связи ОН, все остальные атомы молекулы, содержащей гидроксильную группу, практически не участвуют в этом колебании. Только изменение распределения электронной плотности связи ОН, например при образовании водородной связи, может вызвать изменение значения этой характеристической частоты колебаний.

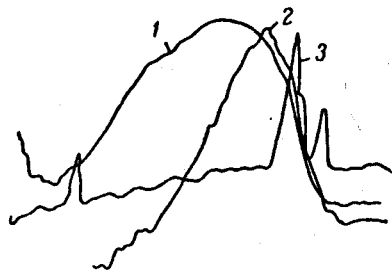


Рис. 118. Микрофотограмма спектра комбинационного рассеяния жидкой и парообразной воды: 1 — жидкая при 60°; 2 — парообразная при 350°, давление 150 атм; 3 — парообразная при 350°, давление 12 атм

При полной ассоциации молекул воды, т. е. при переходе к жидкой фазе, происходит уменьшение частоты валентных колебаний на 250—300 см^{-1} и очень большое расширение полос поглощения. Полосы поглощения, обусловленные частотами антисимметричных и симметричных колебаний, при записи спектра на стандартных приборах средней дисперсии сливаются в одну широкую полосу, максимум которой имеет значение 3400 см^{-1} . Частота деформационных колебаний жидкой воды повышается до 1640 см^{-1} по сравнению с ее значением для паров.

Спектр комбинационного рассеяния жидкой воды и паров воды в области валентных колебаний представлен на рис. 118. Подобное же спектроскопическое проявление водородной связи наблюдается у спиртов, органических кислот и других гидроксилсодержащих соединений.

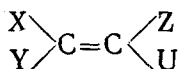
Валентные колебания связи С—ОН. Частота валентного колебания связи СО в спиртах не является характеристической, ее значение попадает в область частот углеродной цепи. Однако это колебание можно выделить из спектра по его высокой интенсивности; оно проявляется в области 1200—1000 см^{-1} .

§ 52. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ОЛЕФИНОВ

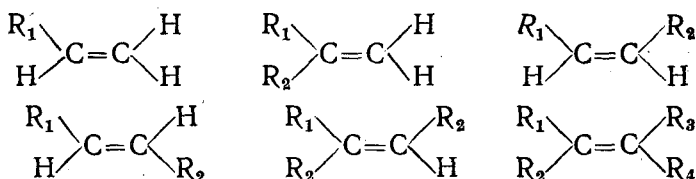
Появление двойной связи в какой-либо молекуле парафинового углеводорода вносит ряд существенных изменений в ее колебательный спектр. Возникают валентные колебания между углеродными атомами, связанными двойной связью, а также валентные и деформационные колебания связи $\text{C}=\text{H}$, углерод которой образует двойную связь с другим атомом, и др. Спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния этилена ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$), дейтерозетилен и алкилзамещенных этилена изучались различными авторами. Исследование колебательных спектров этих соединений имеет большое практическое

значение вследствие того, что с их помощью сравнительно легко можно определять различные типы непредельных углеводородов, что очень важно для промышленности синтетического каучука и вообще для промышленности высокополимеров.

Л. М. Свердловым дана следующая интерпретация спектров этих соединений. Каждая из молекул непредельного углеводорода имеет характеристические частоты для группы атомов, соответствующих структурному элементу



Так как эта структурная группа входит в соединения типа



где R — алифатический радикал (т. е. группа — CH₃, — C₂H₅, — C₃H₇ и т. д.), то молекулы каждого из указанных гомологических рядов будут соответственно обладать теми же характеристическими частотами, что и молекулы пропилена, *изо*-бутилена, *цис*- и *транс*-бутена-2, триметилэтилена и тетраметилэтилена. (Последние получаются в случае, если в приведенных структурных формулах R₁, R₂, R₃, R₄ = CH₃.) Этот вывод хорошо подтверждается большим экспериментальным материалом по комбинационным и инфракрасным спектрам указанных гомологических рядов.

На основании расчета колебательных спектров молекул олефинов для рассмотренных классов соединений установлены следующие группы характеристических частот (табл. 13).

Таблица 13

Характеристические частоты олефинов *

RHC=CH ₂ :	<u>3087</u> , <u>3010</u> , <u>2990</u> , <u>1648</u> , <u>1415</u> , <u>1297</u> , <u>1172</u> , <u>991</u> , <u>992</u> , 632, 432 см ⁻¹
R ₁ R ₂ C=CH ₂ :	<u>3081</u> , <u>2985</u> , <u>1658</u> , <u>1412</u> , <u>1290</u> , <u>1002</u> , <u>888</u> , <u>804</u> , <u>703</u> , <u>434</u> , <u>390</u> см ⁻¹
<i>Цис</i> -R ₁ HC=CHR ₂ :	<u>3030</u> , <u>3020</u> , <u>1669</u> , <u>1420</u> , <u>1267</u> , <u>972</u> , <u>894</u> , <u>881</u> , <u>685</u> , <u>581</u> , <u>402</u> , <u>304</u> см ⁻¹
<i>Транс</i> -R ₁ HC=CHR ₂ :	<u>3020</u> , <u>3011</u> , <u>1681</u> , <u>1309</u> , <u>1070</u> , <u>970</u> , <u>870</u> , <u>746</u> , <u>507</u> , <u>263</u> , <u>233</u> см ⁻¹
R ₁ R ₂ C=CHR ₃ :	<u>3024</u> , <u>1680</u> , <u>1350</u> , <u>1212</u> , <u>950</u> , <u>803</u> , <u>750</u> , <u>520</u> , <u>440</u> , <u>390</u> , <u>292</u> , <u>254</u> см ⁻¹
R ₁ R ₂ C=CR ₃ R ₄ :	<u>1683</u> , <u>1269</u> , <u>1151</u> , <u>893</u> , <u>690</u> , <u>505</u> , <u>411</u> , <u>319</u> , <u>273</u> и <u>190</u> см ⁻¹

* Подчеркнутые значения частот рекомендуются для использования при анализе методом инфракрасной спектроскопии.

Валентные колебания С=С-связи в инфракрасных спектрах олефинов лежат в области от 1680 до 1640 см⁻¹. Полосы поглощения, соответствующие этим колебаниям, имеют небольшую интенсивность и совсем неактивны в самом этилене и его симметричных замещенных. Это обусловлено тем, что дипольный момент связи С=С в этих случаях не изменяется при колебании. В винильных группах, когда связь С=С находится на краю цепи (CH₂=CHR, CH₂=CR₁R₂), полосы поглощения валентных колебаний С=С более интенсивны в инфракрасном спектре.

В спектре комбинационного рассеяния частоты валентных колебаний двойной связи между углеродными атомами оказываются самыми интенсивными и с успехом используются для решения аналитических задач. Значение частот валентных колебаний связи $C=C$ в спектре комбинационного рассеяния отличается не более чем на 5 см^{-1} от значения соответствующих частот в спектре инфракрасного поглощения. Вследствие этого закономерности изменений частот валентных колебаний связи $C=C$ в зависимости от строения молекул, установленные по спектрам комбинационного рассеяния, можно с некоторой осторожностью переносить и на спектры инфракрасного поглощения. Из табл. 13 характеристических частот олефинов можно видеть, что точные значения частот в области $1683\text{—}1648\text{ см}^{-1}$ позволяют судить о характере замещения в случае алкильных заместителей. Эти закономерности используются для решения аналитических задач.

Валентные колебания СН олефинов. В колебательном спектре олефинов валентные частоты $=CH$ проявляются в области спектра от 2960 до 3100 см^{-1} , т. е. имеют несколько более высокие значения, чем валентные частоты нормальных и *изо*-парафинов. Вследствие этого они могут быть использованы для решения аналитических задач.

Точное значение волнового числа валентных колебаний связи $=CH$ зависит от характера замещения и может быть также использовано при изучении структуры молекул. Действительно, рассмотрение табл. 13 показывает, что для каждого гомологического ряда алкилпроизводных этилена имеется особый набор характеристических частот. Следует, однако, указать, что валентные частоты СН молекул с треугольной циклической структурой имеют значения также выше 3000 см^{-1} .

Деформационные колебания связи $=CH_2$ олефинов. Наиболее важным аналитическим признаком двойной связи между углеродными атомами $C=C$ в инфракрасном спектре олефинов служит неплоское деформационное колебание $>C=C$ группы, обусловленное выходом

Н

из плоскости CCH атома водорода; оно проявляется одной или несколькими полосами поглощения в области от 1000 до 800 см^{-1} . Эти характеристические частоты олефинов в табл. 13 подчеркнуты двумя линиями.

Влияние замещения и сопряжения. Замещение водорода атомом галогена обычно понижает частоту валентных колебаний двойной связи между углеродными атомами. Величина смещения — наибольшая при замещении йодом, наименьшая — при замещении хлором; при замещении фтором частота валентного колебания $C=C$ повышается. Замещение водорода другими электроотрицательными группами, например $-OR$, $-O-CO-R$, смещает рассматриваемую частоту в сторону низких частот при одновременном увеличении интенсивности.

Особенно большое влияние на полосы, обусловленные валентными колебаниями двойной связи, оказывает сопряжение двойных связей. (Сопряжение — чередование двойных связей $C=C$ через одну простую связь $C-C$ в сложной молекуле.) Колебательные спектры диеновых $-C=C-C=C-$ и полиеновых $(-C=C-)_n$ олефинов имеют две или более полосы поглощения в области $1700\text{—}1500\text{ см}^{-1}$. Они приписываются валентным колебаниям двойной связи $C=C$, однако в сопряженных системах обычно существует сильное взаимодействие и поэтому не всегда возможно отождествить отдельные полосы со специфической двойной связью. Сопряжение с ароматическим кольцом или со связью $C=O$ приводит только к смещению частоты валентного колебания $C=C$.

§ 53. АЦЕТИЛЕН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

В ацетилене $\text{HC}\equiv\text{CH}$ существуют два типа валентных колебаний связи CH : симметричное и антисимметричное. Симметричное колебание проявляется только в спектре комбинационного рассеяния (частота 3374 см^{-1}), а антисимметричное активно только в спектре инфракрасного поглощения (частота 3287 см^{-1}). В однозамещенных ацетиленовых существует только одно валентное колебание связи CH , активное как в спектре комбинационного рассеяния, так и в спектре инфракрасного поглощения; волновое число этого колебания находится в области от 3305 до 3270 см^{-1} . Эти полосы легко отождествляются, так как волновое число валентного колебания CH выше 3200 см^{-1} имеется только у цианистого водорода (3312 см^{-1}); валентное колебание $\text{N}\equiv\text{N}$ лежит в той же области спектра, но соответствующие ему полосы отличаются большей шириной.

Валентное колебание $\text{C}\equiv\text{C}$ ацетилена и его симметричных производных запрещено в инфракрасном спектре по правилам отбора. Оно проявляется в инфракрасном спектре только в тех замещенных, когда связь $\text{C}\equiv\text{C}$ оказывается на краю цепи. В спектре комбинационного рассеяния валентное колебание связи $\text{C}\equiv\text{C}$ очень интенсивно; волновое число его имеет характеристическое значение 1974 см^{-1} для газообразного ацетилена и $2125\text{—}2120$ для его однозамещенных.

В спектре инфракрасного поглощения, как и в спектре комбинационного рассеяния монозамещенных ацетиленов, наблюдается интенсивная полоса в области $650\text{—}600\text{ см}^{-1}$, приписываемая деформационному колебанию связи $\equiv\text{C}\text{—H}$. Ее удобно использовать при количественных анализах.

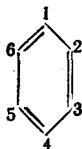
§ 54. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Колебательные спектры ароматических соединений имеют большое число характеристических частот колебаний, по которым удобно проводить анализ этих соединений с помощью инфракрасных спектров. Заместители водорода бензольного кольца вызывают изменения в определенных областях спектра; используя это свойство, можно определить степень и типы замещения.

В инфракрасном спектре ароматических соединений имеется четыре области спектра, удобные для использования в аналитических целях. Наиболее характерные полосы поглощения относятся к деформационным колебаниям связи CH ; они лежат в области от 900 до 650 см^{-1} . Валентные колебания ароматической связи CC проявляются между 1620 и 1480 см^{-1} , а валентные колебания связи CH в области $3000\text{—}3100\text{ см}^{-1}$. Кроме этих областей спектра, в некоторой мере общих с соответствующими участками спектра олефинов, ароматические углеводороды имеют слабые, в высокой мере характеристические полосы поглощения, обусловленные частотами обертонов и комбинационных тонов; они расположены между 2000 и 1650 см^{-1} .

Неплоские деформационные колебания CH . На значение частот этих колебаний оказывает очень большое влияние положение заместителей водорода. Природа заместителя оказывает сравнительно малое влияние. Вследствие этого значения частот неплоских деформационных колебаний используются для установления места замещения. Высокая интенсивность этих полос очень удобна для проведения количественных измерений относительного содержания *орто*-, *пара*-, *мета*-замещенных изомеров. Так, частота этих колебаний у бензола равна 671 см^{-1} , у монозамещенных бензола она лежит в области $747\text{—}737\text{ см}^{-1}$, у 1,2-диза-

мещенных — между $760\text{--}140\text{ см}^{-1}$, 1,3-дизамещенных — между $800\text{--}770\text{ см}^{-1}$, у 1,4-дизамещенных — между $833\text{--}810\text{ см}^{-1}$, у 1,2,3-тризамещенных — между $780\text{--}760\text{ см}^{-1}$ и т. д. Цифры 1, 2, 3, 4, 5, 6 означают место замещения водорода в молекуле бензола, соответственно следующему обозначению:



Валентные колебания С—Н-связей бензольного кольца в инфракрасном спектре проявляются в виде одной очень интенсивной полосы с волновым числом 3030 см^{-1} . В алкилзамещенных бензолах наблюдается от одной до трех полос поглощения в области спектра $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$; в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ у этих соединений проявляются полосы поглощения валентных колебаний СН заместителей. Положение последних полос поглощения подобно положению полос метильных и метиленовых групп в парафинах, однако частоты могут значительно смещаться для тех метильных и метиленовых групп, которые непосредственно присоединяются к бензольному кольцу.

В области спектра $2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ у ароматических соединений могут проявляться также и полосы поглощения составных частот.

Валентные колебания С=С бензольного кольца. Исследование колебательного спектра бензола показало, что валентные колебания трех двойных связей кольца вследствие резонансного расщепления приводят к появлению двух частот. Эти частоты имеют волновые числа около 1600 и 1500 см^{-1} . Совокупность этих характеристических полос и полосы валентных колебаний СН при 3030 см^{-1} позволяют легко устанавливать наличие бензольного кольца. Полоса с волновым числом $\sim 1500\text{ см}^{-1}$ оказывается особенно полезной для отличия ароматической молекулы от олефиновой вследствие того, что олефиновые углеводороды редко имеют интенсивное поглощение в этой области спектра.

Обертоны и комбинационные частоты в области спектра от 2000 до 1650 см^{-1} . Изучение спектра этой области привело к разработке ме-

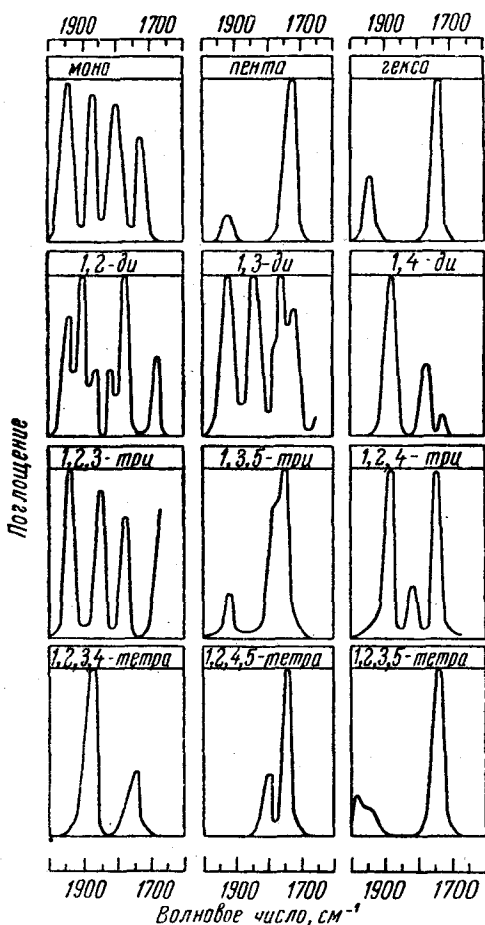


Рис. 119. Спектр замещенных бензолов в области $1600\text{--}2000\text{ см}^{-1}$

тогда идентификации положения замещения в бензольном кольце. При этом оказалось, что интенсивность и число полос более важны для определения строения молекулы, чем точное положение их максимумов в шкале длин волн. Строение заместителя не оказывает существенного влияния на интенсивность и число полос. В качестве иллюстрации здесь приводятся контуры полос поглощения для различных типов замещения (рис. 119).

§ 55. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Как известно, наличием радикала карбонила >C=O характеризуются два класса органических веществ — альдегиды и кетоны. В альдегидах атом углерода связан не менее чем с одним атомом водорода, поэтому они имеют в своем составе одно-валентный радикал —C(=O)H , называемый альдегидной группой. В кетонах карбониль-

ная группа связана с двумя углеродными радикалами $\text{R}_1\text{—C(=O)—R}_2$. Молекулы кетонов могут входить в сопряженную цепь, образуя дикетоны. Дикетоны, у которых карбо-

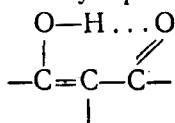
нильные группы находятся рядом R—C(=O)—C(=O)—R , называются α -дикетонами, или 1,2-ди-

кетонами; дикетоны строения $\text{R—C(=O)—CH}_2\text{—C(=O)—R}$ называются β -дикетонами, или 1,3-дикетонами.

Валентное колебание C=O кетонов

К настоящему времени довольно подробно изучено влияние соседних атомов на частоту валентного колебания C=O . Как у кетонов, так и у альдегидов частота этого колебания и его интенсивность почти полностью определяются строением ближайших групп, окружающих связь C=O ; строение остальной части молекулы оказывает очень малое влияние на положение соответствующей полосы в спектре, если только отсутствуют внутрикомплексные (хелатные) связи. Если исключить влияние хелатных связей, то знание положения и интенсивности полосы валентного колебания C=O дает возможность, помимо обнаружения связи C=O , получить ценные сведения о природе ее окружения.

В насыщенных кетонах открытой цепи валентное колебание C=O имеет частоту 1715 см^{-1} . Значение этой частоты изменяется в пределах 20 см^{-1} при переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое (пар, жидкость, твердое тело). Сопряжение карбонильной группы с алифатической связью C=C приводит к уменьшению частоты C=O примерно на 40 см^{-1} . Сопряжение с ароматическим кольцом вызывает несколько меньшее смещение частоты ($15\text{—}25\text{ см}^{-1}$). Замещение водорода на галоген в непосредственной близости от карбонильной группы приводит к смещению полосы C=O в сторону высоких частот ($\sim 20\text{ см}^{-1}$). Сопряжение самих карбонильных групп (α -дикетоны открытой цепи) оказывает малое влияние на положение полосы поглощения C=O . Однако в энолизированных β -дикетонах вследствие сопряжения и образования внутримолекулярной водородной связи



вид спектра в области поглощения карбонильной и гидроксильной полос сильно изменяется: первая смещается до 1587 см^{-1} и значительно увеличивается в интенсивности, а вторая смещается до 2700 см^{-1} (вместо нормального положения у 3570 см^{-1}).

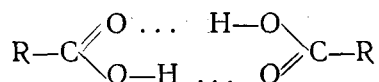
Проведение количественных измерений интенсивности полос поглощения валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ не встречает больших затруднений, так как интенсивность достаточно велика. Эти измерения были проведены для многих карбонильных соединений, причем оказалось, что наблюдается параллелизм между изменениями интенсивности при сопряжении и смещении полос поглощения.

Было показано, таким образом, что интенсивность полосы поглощения валентного колебания $\text{C}=\text{O}$, так же как и ее частота, является характеристической.

Альдегиды. Закономерности изменения частоты валентного колебания $\text{C}=\text{O}$ альдегидов при сопряжении при переходе от одного агрегатного состояния к другому аналогичны закономерностям, установленным для кетонов.

Частота валентных колебаний водорода, присоединенного к карбонильной группе альдегидов, имеет характеристическое значение, отличное от частоты $\text{C}-\text{H}$ связи парафинов: у многих альдегидов было установлено существование двух полос поглощения вблизи 2720 и 2820 см^{-1} . Одна из этих полос, по-видимому, относится к обертому или составной частоте, а вторая — к валентному колебанию $\text{C}-\text{H}$ альдегидной группы. Принято считать наличие частоты валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ и полосы с волновым числом 2720 см^{-1} надежным аналитическим признаком присутствия группы CHO .

Карбоновые кислоты (RCOOH). Карбоновые кислоты в твердом и жидком состояниях ассоциированы в виде димеров посредством водородной связи по следующему типу



Исследования А. А. Шубина показали, что муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, *изо*-масляная, *изо*-валериановая кислоты ассоциированы в димеры также и в паровой фазе. Полосы поглощения валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ карбоновых кислот лежат почти в той же спектральной области, что у кетонов и альдегидов. По этой причине спектроскопическое определение присутствия в образце карбоновой кислоты следует проводить или по другим полосам поглощения, или с помощью исследования соли или водного раствора кислоты. В водном растворе происходит диссоциация кислоты, и оба атома кислорода,

связанные с углеродом, становятся равноценными: $\text{R}-\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O}^- \\ \searrow \text{O} \end{array}$ это пре-

образование связей влечет за собой изменение спектра: пропадает полоса карбонильного поглощения и появляются новые полосы поглощения с волновыми числами около 1550 и 1400 см^{-1} , обусловленные симметричными и антисимметричными колебаниями группы COO^- . При добавлении минеральной кислоты к водному раствору, в котором содержится диссоциированная карбоновая кислота, степень диссоциации последней уменьшается и снова появляется полоса карбонильного поглощения. Таким образом, это очень типичное изменение карбонильной частоты при

переходе от недиссоциированной кислоты к диссоциированной может быть с успехом использовано для доказательства присутствия кислоты.

Валентные колебания ОН карбоксильной группы. В инфракрасном спектре карбоновых кислот в твердом состоянии не было установлено проявления частоты валентных колебаний ОН (ни свободной, ни связанной). В ассоциированных растворах или жидкой фазе полосы поглощения валентных колебаний ОН находятся в области $3000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$.

Вследствие того что частота этого колебания очень сильно смещена в сторону длинных волн, она является удобным аналитическим признаком наличия димеров карбоновых кислот, если только обнаружена полоса валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$.

Закономерности влияния соседних атомов на интенсивность и частоту валентного колебания $\text{C}=\text{O}$ карбоновых кислот сходны с закономерностями, установленными у кетонов.

В инфракрасном спектре твердых и жидких жирных кислот открытой цепи существует серия полос в области от 1380 до 1180 см^{-1} . Число этих полос зависит от длины углеродной цепи. Так, для лауриновой кислоты (C_{12}) известны только три равномерно расположенные полосы в этой области, причем наиболее длинноволновой соответствует волновое число 1195 см^{-1} . Если углеродная цепь увеличивается в длину, то число полос в этой области спектра растет. В интервале от C_{16} до C_{21} при удлинении углеродной цепи на один углеродный атом число полос увеличивается на одну полосу. Эфиры кислот и твердые парафины также имеют аналогичные полосы. Разветвление цепи или включение в цепь двойных связей приводит к изменению вида последовательности этих полос. Изучение этой области спектра кислот дает возможность различать насыщенные кислоты с различной длиной цепи.

§ 56. АМИДЫ И АМИНОКИСЛОТЫ

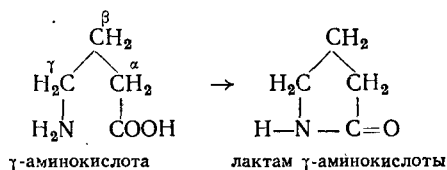
Одним из важных классов производных карбоновых кислот являются амиды и аминокислоты. Первые образуются путем замещения кислотного гидроксила на ами-

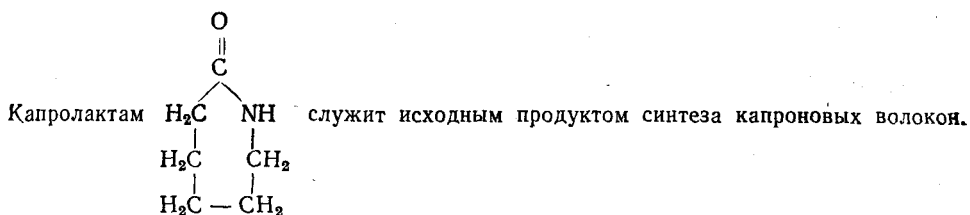
ногруппу NH_2 , а именно $\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, а вторые содержат одновременно аминогруппу

и карбоксильную группу $\left(-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}\right)$. Аминокислоты обладают изомерией строения.

Аминовалериановая кислота, например, имеет четыре изомерные формы в зависимости от того, к α -, β -, γ - или δ -углеродному атому валериановой кислоты $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ присоединена аминогруппа.

Аминокислоты и их производные широко распространены в природе. Молекулы белка построены из α -аминокислот. γ -, δ - и ϵ -аминокислоты легко отщепляют воду и циклизуются, образуя внутренние амиды — лактамы, например





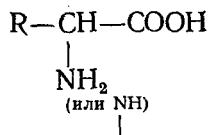
Амиды. Рентгеноструктурные исследования и исследования спектров инфракрасного поглощения убедительно показывают, что амиды

имеют кетонное строение: $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}$. Полосу поглощения валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ в амидах принято называть I амидной полосой. Эта полоса является общей для всех типов амидов, включая циклические формы, и имеет частоту около 1640 см^{-1} . Образование водородной связи оказывает существенное влияние на это колебание, и поэтому частота этого колебания смещается при переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое. Положение максимума поглощения амидной полосы I зависит от наличия или отсутствия заместителей водорода при атоме азота, а также от природы заместителей и их электроотрицательности; положение этой полосы изменяется при введении амидной группы в напряженный цикл.

Первичные и вторичные амиды кроме полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ имеют полосы поглощения валентных и деформационных колебаний $\text{N}-\text{H}$. Эти полосы в совокупности с I амидной полосой полностью характеризуют амидную группировку. У первичных амидов имеются два вида деформационных колебаний NH : симметричное и антисимметричное. Последнее имеет частоту ниже 1000 см^{-1} . У вторичных амидов имеется только одна полоса деформационных колебаний $\text{N}-\text{H}$.

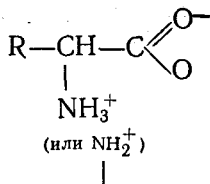
Частоту симметричных деформационных колебаний первичных амидов и частоту деформационных колебаний вторичных амидов приписывают полосе поглощения в области 1600 см^{-1} . Эта полоса поглощения характерна для всех амидов, однако необходимо отметить, что точное происхождение этой полосы нельзя считать твердо установленным. Принято называть эту полосу амидной полосой II.

Аминокислоты. В последние годы в связи с решением проблемы синтеза пенициллина и с изучением продуктов гидролиза протеина было проведено большое количество исследований колебательных спектров аминокислот; результаты этих работ существенно помогли изучению строения аминокислот. α -Аминокислоты построены по типу



где R — радикал (группа OH, SH и др.).

Спектроскопически было показано, что большинство аминокислот находится в ионизированном состоянии, при котором образуются две полярные группы:



При исследовании растворов глицина $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ в D_2O было установлено, что у нейтрального раствора наблюдаются полосы поглощения ионизированной карбоксильной группы (1610 и 1400 см^{-1}), которая заменяется полосой карбонильного поглощения при 1710 см^{-1} после добавления DCl . При добавлении NaOD первоначальная полоса поглощения ионной группы вновь появляется примерно при тех же частотах ($1590-1400\text{ см}^{-1}$).

Изучение второй полярной группы проводилось в области валентных колебаний NH . В обычной области проявления этих колебаний $3500-3300\text{ см}^{-1}$ у аминокислот нет никакого поглощения. Поглощение проявляется вблизи 3070 см^{-1} — в области, характерной для группы NH_3^+ . При образовании соли вновь появляется нейтральная группа NH_2 и обнаруживаются полосы валентных колебаний NH в обычной области.

В области валентных колебаний $\text{N}-\text{H}$ большинство аминокислот можно характеризовать серией полос низкой интенсивности, лежащих в области $2900-2500\text{ см}^{-1}$, и полосой в области $2350-2000\text{ см}^{-1}$.

В области 6 мк все NH_2 -аминокислоты имеют три полосы поглощения. Наиболее интенсивная полоса связана с валентными колебаниями карбоксильного иона. Она лежит в области $1610-1570\text{ см}^{-1}$. Следующая, более слабая полоса лежит в области $1637-1610\text{ см}^{-1}$; она обусловлена деформационными колебаниями NH_3^+ . Эта полоса называется I аминокислотной полосой. Наиболее низкочастотная полоса лежит в области $1550-1485\text{ см}^{-1}$ и также связана с деформационными колебаниями NH_3^+ . Ее называют II аминокислотной полосой. Интенсивность этой полосы значительно изменяется при переходе от одного соединения к другому.

Гидрохлориды аминокислот (соли $\text{HOOC}\dots\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$) имеют ряд спектроскопических признаков, отличающих их от аминокислот. Во-первых, карбоксильная группа у гидрохлоридов аминокислот не ионизирована и частота валентных колебаний группы $\text{C}=\text{O}$ находится в области $1754-1724\text{ см}^{-1}$ (налагаясь на соответствующую область сложных эфиров). Во-вторых, в области спектра $3030-2500\text{ см}^{-1}$ у гидрохлоридов имеется почти непрерывная серия полос поглощения средней интенсивности, однозначная интерпретация которых пока еще отсутствует.

Аналитические полосы неорганических ионов. Как было указано в главе 11, в последнее время были разработаны методы приготовления тонких слоев твердых веществ, пригодных для записи их спектров инфракрасного поглощения. Это создало возможность широкого применения инфракрасной спектроскопии для исследования строения неорганических веществ. Приводим характеристические частоты некоторых ионных групп (табл. 14).

Полный анализ сложных неорганических смесей одним методом инфракрасной спектроскопии проводить довольно трудно. Однако соче-

Характеристические частоты ионов

Наименование ионов	Области проявления характеристических частот, см^{-1}	
Карбонаты (CO_3^{--})	1450—1410 (оч. инт.)	880— 860 (ср.)
Сульфаты (SO_4^{--})	1130—1080 »	680— 610 (ср. сл.)
Нитраты (NO_3^{--})	1380—1350 »	840— 815 (ср.)
Нитриты (NO_2^{--})	1250—1230 »	840— 800 (сл.)
Аммоний (NH_4^+)	3300—3030 »	1430—1390 (инт.)
Цианиды, тиоцианаты и комплексные ионы	2200—2000 (инт.)	
Фосфаты (PO_4^{3--} , HPO_4^{2--} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{--}$)	1100—1000 »	
Силикаты (всех типов)	1100— 900 »	

тание его с эмиссионным спектральным анализом и рентгенографическим исследованием дает хорошие результаты для количественного анализа минералов.

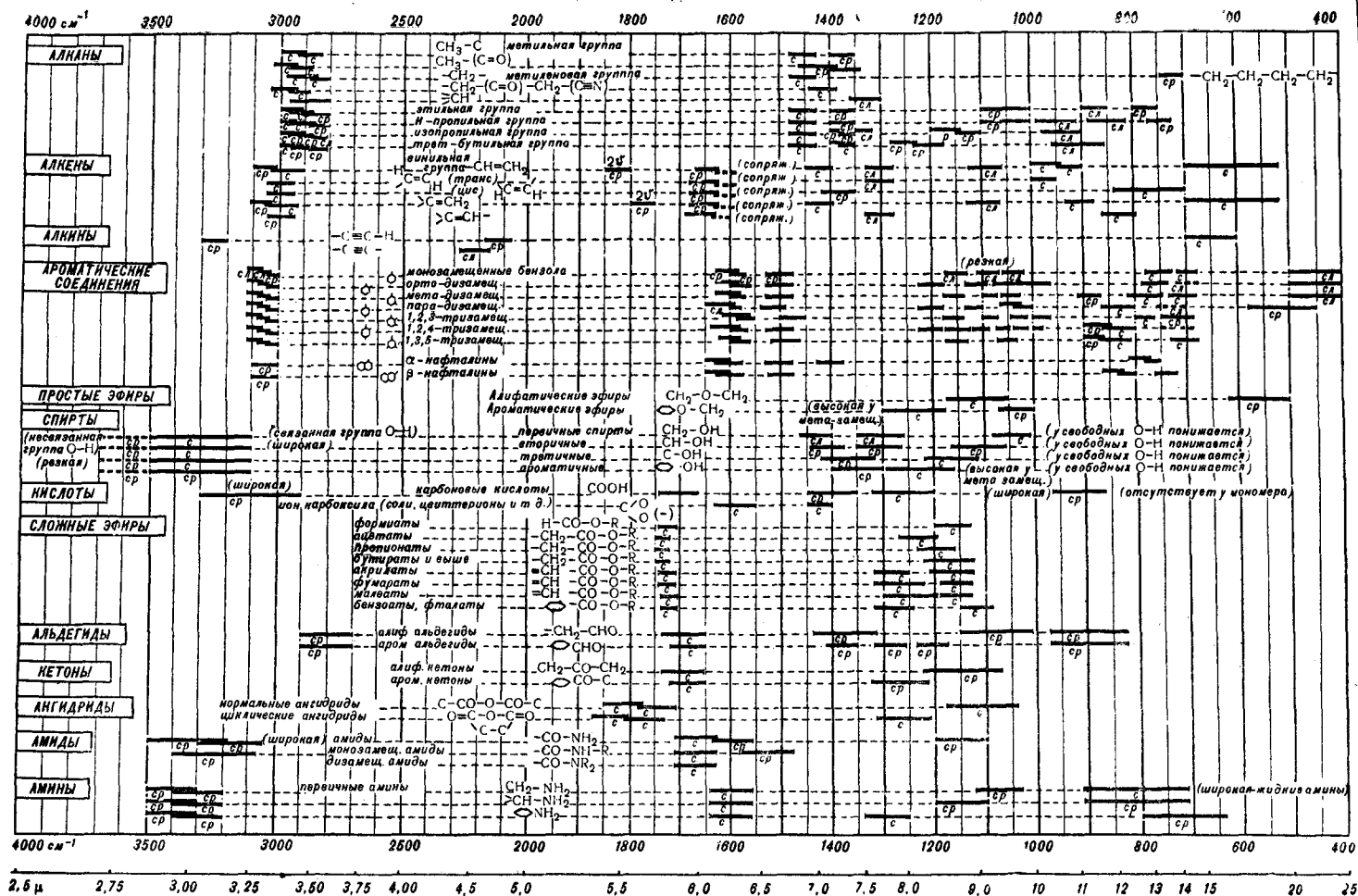
Заканчивая изложение основных характеристик колебательных спектров органических молекул, отметим, что приведенные нами сведения являются неполными. Для частичного дополнения этих сведений приводится карта Колтуна групповых характеристических частот, молекул различных классов (рис. 120). На ней указаны спектральные области их проявления. Точное значение частот колебаний какой-либо группы, как было указано выше, зависит от природы ее окружения в молекуле и от физического состояния вещества. Таким образом, закономерности, отраженные на данной карте, имеют приближенный характер и могут служить лишь для ориентировочных целей.

§ 57. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СТРОЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

В последнее время применение высокомолекулярных веществ (полимеров) приобретает исключительно важное значение. При изучении строения полимеров наряду с химическими применяется ряд физических методов исследования, в особенности методы инфракрасной спектроскопии.

Теоретический анализ колебательных спектров многоатомных молекул показывает, что основные закономерности, установленные для спектров простых молекул, без существенных ограничений можно перенести и на высокомолекулярные образования. Однако интерпретировать спектр отдельного полимера следует с применением строгого теоретического анализа, поскольку здесь имеются некоторые особенности.

Колебательный спектр молекулы кристаллического полимера определяется в основном числом атомов, входящих в элементарную кристаллическую ячейку, и свойствами ее симметрии. Элементарная кристаллическая ячейка полимера обычно содержит одну или несколько единиц мономерных звеньев высокомолекулярного соединения; спектры же мономерных молекул большей частью хорошо изучены. Вследствие этого расчет и интерпретация колебательного спектра кристаллического полимера осуществимы и не зависят от молекулярного веса последнего. Таким образом, имеется возможность применять инфракрасную спектроскопию для выяснения строения сложных молекулярных образований, получаемых путем полимеризации и конденсации.



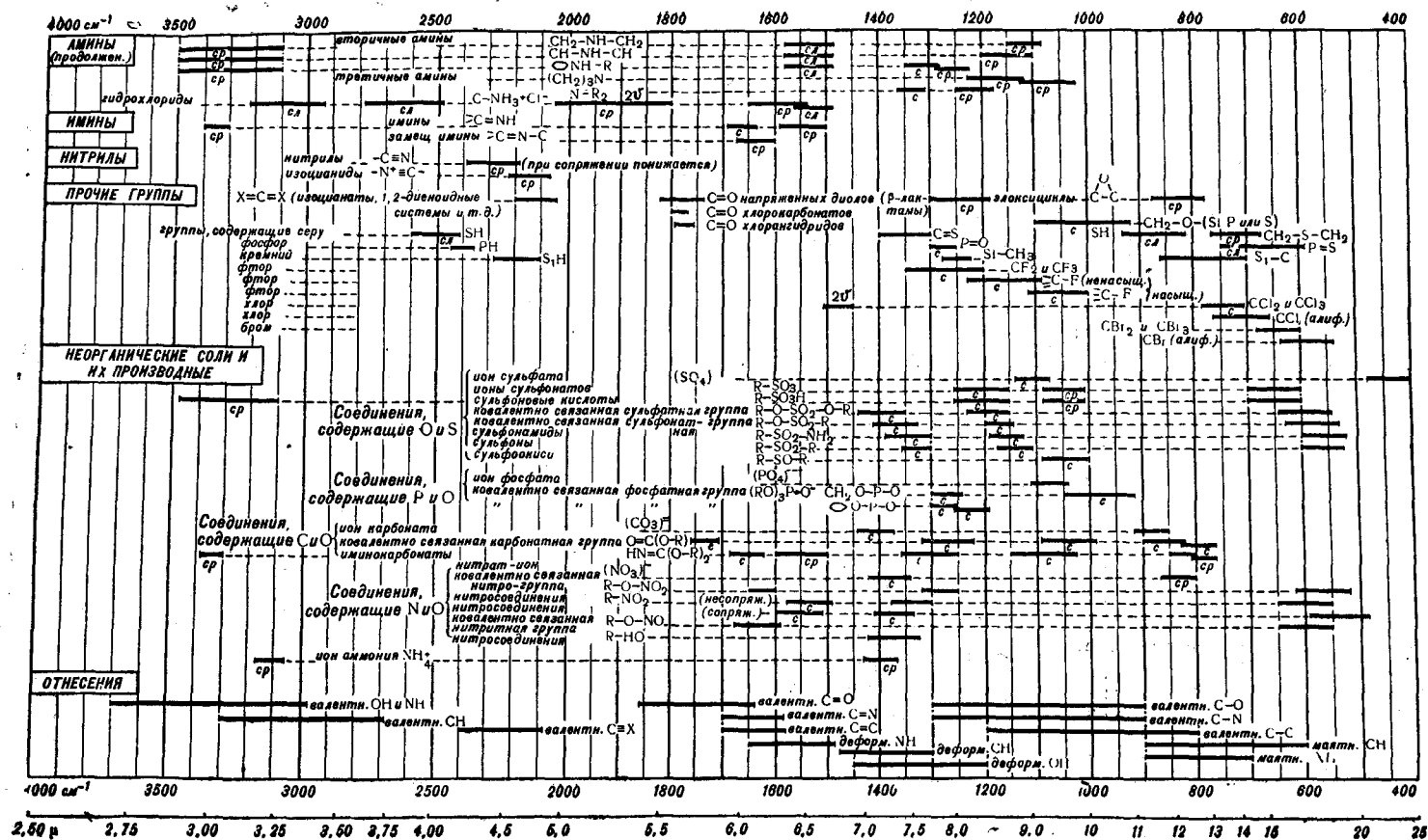


Рис. 120. Сводная схема характеристических инфракрасных групповых частот

С помощью инфракрасной спектроскопии при исследовании полимеров можно решить следующие вопросы: 1) исследование структуры полимера, пространственного расположения определенных структурных групп; 2) определение характера стереорегулярности; 3) определение степени кристалличности; 4) исследование процесса полимеризации и аналитическое определение микроструктуры каучуков; 5) анализ состава сополимеров, определение степени разветвления полимеров; 6) исследование изменения строения полимера при воздействии различных агентов, например окисления, ионизирующего излучения, механической деструкции, растяжения и др.; 7) исследование процесса перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние; 8) исследование состояния полимеров в растворах и многие другие.

Рассмотрим здесь кратко сущность некоторых из этих вопросов.

Определение пространственного расположения отдельных функциональных групп. Эта задача решается изучением спектров полимеров ориентированных путем растяжения или вальцевания, с помощью поляризованного инфракрасного излучения.

Основанием этому служит то, что интенсивность поглощения молекулой пропорциональна квадрату скалярного произведения электрического вектора \vec{E} излучения и вектора дипольного момента \vec{M} рассматриваемой связи. Сопоставляя два спектра, полученные для одной и той же ориентации образца, но при различных направлениях электрического вектора падающего излучения (вдоль щели спектрометра и перпендикулярно к ней), можно заметить изменение интенсивностей некоторых полос поглощения. Отношение интенсивностей одной и той же полосы в двух спектрах, полученных описанным образом, называется дихроичным отношением. Если образец повернуть на 90° , то можно получить еще два подобных спектра и вычислить еще одно дихроичное отношение. По двум измеренным дихроичным отношениям получают два угла, определяющих в первом приближении пространственное направление данной связи, например групп $O-H$, CH_2 , $N-H$, бензольного кольца и др. Таким образом, метод позволяет исследовать пространственное строение молекул полимеров.

Определение характера стереорегулярности строения полимеров. В последнее время было установлено, что свойства полимеров зависят от характера пространственного расположения и чередования заместителей в цепи углеродных атомов, т. е. от их стереорегулярности. Зигзагообразную плоскую парафиновую цепь с заместителями, расположенными по одну и ту же сторону цепи, принято называть изотактической, а при строгом чередовании расположения заместителей то по одну, то по другую сторону плоскости цепи — синдиотактической; нерегулярные структуры называют атактическими. Одно и то же высокомолекулярное соединение может иметь различное стереорегулярное строение. Если свойства симметрии элементарной кристаллической ячейки полимера с различным стереорегулярным строением различны, то и их колебательные спектры будут отличаться друг от друга, как, например, у синдиотактического и изотактического полибутадиенов. В этом случае инфракрасные спектры могут быть использованы для установления стереорегулярности полимеров. Однако не всегда это можно осуществить.

С другой стороны, характер стереорегулярности проявляется в дихроизме полос поглощения растянутых полимерных пленок. Между структурой полимерной цепи и дихроизмом полос поглощения характеристических колебаний групп CH_2 и CHR в стереоспецифических полимерах вида $-(CH_2-CHR)_n-$ имеется связь, вследствие чего измерение

дихроизма дает возможность установить характер стереорегулярности данного полимера.

Определение степени кристалличности полимеров. Спектры кристаллических полимеров отличаются от спектров аморфных полимеров следующим образом: 1) отдельные полосы поглощения в спектре кристаллических полимеров значительно уже соответствующих полос аморфного полимера; диффузный характер спектра аморфных полимеров обусловлен отчасти существованием нескольких поворотных-изомерных форм; 2) вследствие существования регулярного специфического взаимодействия отдельных звеньев полимера в кристалле некоторые частоты колебаний расщеплены на несколько компонент; в спектре это проявляется существованием полос, характерных для кристаллического состояния; 3) согласно правилам отбора, зависящим от свойств симметрии элементарной кристаллической ячейки, некоторые частоты неактивны в колебательном спектре; 4) в колебательном спектре аморфного полимера в некоторых случаях существуют полосы поглощения, обусловленные только аморфным состоянием. Измерение интенсивности полос поглощения, характерных для кристаллического и аморфного состояний полимера, позволяет определить степень кристалличности (процентное содержание кристаллической фазы) в не полностью кристаллических полимерах.

Определение микроструктуры каучуков. Эта задача имеет большое практическое значение. Она будет подробно рассмотрена в разделах качественного и количественного анализа.

Остальные задачи спектроскопии полимеров не имеют значительных специфических особенностей и решаются обычными приемами молекулярного спектрального анализа и по этой причине здесь не рассматриваются. При их решении можно использовать наиболее точно установленные характеристические частоты низкомолекулярных соединений.

§ 58. СИСТЕМЫ ДОКУМЕНТАЦИИ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ

В настоящее время известны инфракрасные спектры более 17 000 органических соединений. Это обилие экспериментальных данных вызывает большие затруднения при идентификации неизвестных веществ по их спектру. Естественно, что возник вопрос о рациональной документации колебательных спектров. Задача последней состоит в том, чтобы собрать все известные данные о спектрах различных веществ и представить их в такой форме, которая бы обеспечивала возможность: а) дать полное представление о спектре данного вещества; б) быстро выяснить, какое вещество или какие вещества обладают найденными спектральными параметрами (частоты колебаний и их интенсивности); в) какими спектральными параметрами характеризуются определенные сочетания атомов и атомных групп в сложных молекулах. С помощью подобной системы документации можно было бы решать не только задачи качественного анализа, но и более сложные вопросы, например выяснение влияния характера замещающих групп на свойства избранной полосы и др.

В настоящее время имеется несколько систем документации спектров. Заслуживает внимания американский «Атлас стандартных спектров» Садтлера. Атлас содержит более 17 000 спектров. Спектральные характеристики наносятся на карточку размером 85×185 мм. В верхней половине карточки показаны спектр вещества в виде кривой пропускания в зависимости от длины волны (2—15 μ), аналитическая и структурные формулы вещества, его название, молекулярный вес, точка

плавления, условия регистрации спектра (агрегатное состояние, толщина слоя, растворитель и т. д.), литературная ссылка на источник, откуда заимствован спектр. В нижней части карточки выписаны длины волн наиболее интенсивных полос поглощения в виде двух строк чисел: в верхней строке указаны целочисленные значения микронов, а в нижней — их десятые доли.

Для удобства пользования атласом существует ряд указателей: I — по порядковым номерам карточек, которые присваиваются произвольно по мере поступления данных; II—IV — по химическим характеристикам молекул — алфавитный по всему атласу, алфавитный по классам соединений, по эмпирическим формулам и по группам веществ; V — по спектральным характеристикам молекул — по главным полосам поглощения — «искатель спектра». С помощью этих указателей можно сравнительно быстро найти спектр вещества по его структурной или аналитической формуле или определить вещество по его спектру, т. е. разрешать задачи, возникающие в повседневной аналитической практике.

Разрешение более широкого круга задач осуществляется с помощью перфорированных карт. В одной из таких систем спектроскопические данные инфракрасных спектров по особому коду наносятся на карты с внутренней перфорацией. На карточке имеется 80 вертикальных колонок и 10 горизонтальных рядов. С помощью этой системы перфокарт и специальной машины для сортировки карт можно устанавливать связи между зашифрованными на картах спектральными параметрами и структурными элементами молекул. Предложена также система использования карт с внутренней перфорацией для анализа смесей веществ по инфракрасным спектрам с помощью счетных машин.

§ 59. ТЕХНИКА ПРОВЕДЕНИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ АНАЛИЗОВ

Общая схема определения качественного состава вещества. Все многообразие задач качественного анализа с помощью колебательных спектров можно грубо разделить на две категории. К первой относятся задачи установления строения индивидуального соединения, о котором известны лишь температура плавления и кипения, в некоторых случаях брутто формула. Во второй категории задач известно, что исследуемый препарат представляет собой смесь веществ, относящихся к узкому классу соединений, и требуется определить состав смеси.

Исследование структуры веществ, относящихся к гомологическому ряду парафиновых углеводородов, проводят по характеристическим частотам, установленным Б. И. Степановым (см. гл. 9, § 39), для ряда олефинов — по характеристическим частотам, установленным Л. М. Свердловым (см. гл. 12, § 52, табл. 13), для ряда ароматических соединений — по аналитическим характеристикам, приведенным в § 54.

В других случаях исследование строения органических соединений можно проводить по схеме, предложенной Рэндалом.

В этом случае при решении задач первой категории первоначально основное внимание следует сосредоточить на области спектра от 3800 до 1400 см^{-1} , а затем перейти к более низкочастотной области. Анализ проводится по следующей методике.

1) Регистрируют все полосы, поглощение которых больше 10%, прежде всего в следующих трех областях спектра: 3600—2950, 2850—1850 и 1850—1450 см^{-1} . Дают предварительную интерпретацию обнаруженных интенсивных полос. Слабые полосы можно рассматривать позднее, при установлении полос S—H, фенильной группы или C=C-связей.

2) Полосы первой области спектра ($3600\text{--}2950\text{ см}^{-1}$) однозначно могут быть приписаны N—H, OH-связям или тем и другим. Отсутствие полос может служить строгим свидетельством отсутствия этих групп в исследованном образце (см. также пункт 9).

3) Полосы второй области ($2850\text{--}1850\text{ см}^{-1}$) должны быть рассмотрены с точки зрения возможности отнесения их к карбоновой кислоте, гидрохинону, сероводороду, тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$, α -амино- или амидокислоте. Отождествление нуждается в подтверждении присутствия соответствующих полос в других областях спектра, принадлежащих тем же структурам.

4) Полосы третьей области ($1850\text{--}1470\text{ см}^{-1}$) должны рассматриваться совместно с полосами в других областях спектра.

5) Должна быть оценена вероятность сопряжения и свойства симметрии структурных групп, к которым относят поглощение интенсивных полос.

6) Если все или некоторые полосы имеют независимое значение, т. е. их отождествление не подтверждается существованием полос в других областях спектра, то должны быть перечислены структурные группы, которые могут обуславливать это поглощение. Такие структурные группы могут быть найдены из таблиц Колтупа.

7) Полосы поглощения, вызываемые валентными колебаниями двойной связи между углеродными атомами, обычно имеют низкую интенсивность поглощения. Наложение полос большой интенсивности может приводить к смещению максимума полосы $\text{C}=\text{C}$. Необходимо учитывать возможность такого смещения.

8) Следует рассмотреть длинноволновую область спектра для дополнительного подтверждения присутствия NH_2 -амидов, эфиров, сложных эфиров, фенильных и нитрогрупп.

9) Если образец для записи спектра был приготовлен не в парафиновом масле, то отметить типы $\text{C}\text{--}\text{H}$ валентных колебаний. Легко различимы метильные, метиленовые и *изо*-пропиловые группы.

Поясним этот метод двумя примерами.

1. Установим структурную формулу соединения аналитического состава $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$. Этому составу могут отвечать более десяти различных соединений. В области спектра от 3800 до 1400 см^{-1} исследуемое соединение имеет 8 полос поглощения. Выпишем их в виде столбца и дадим их возможную интерпретацию.

Наблюдаемые полосы, см^{-1}	Возможное происхождение	Замечания
3110	NH или OH	Полоса слаба и поэтому характеризует присутствие не более чем одной N—H или O—H-группы
2257)	Колебания бензольного кольца	Фенильные соединения часто имеют серию полос низкой интенсивности вблизи этих полос
2203)		
1934)		
1783)		
1590	$\text{C}=\text{N}$	Неаминокислотное CO_2^-
	CO_2^-	
	$\text{C}=\text{C}$	
	NH_2	Подтверждает приписание полосы 3310 см^{-1} , хотя и очень интенсивна
1493	Колебание бензольного кольца	

Поскольку большинство полос поглощения можно считать обусловленными колебаниями бензольного кольца, то его наличие в исследуемом соединении в высокой степени вероятно. Отсутствие полос поглощения, характерных для групп $C=O$, почти определенно указывает, что кислородный атом находится у азота в нитрогруппе. Отсюда следует, что полоса 3310 см^{-1} должна быть приписана $O=H$ колебаниям.

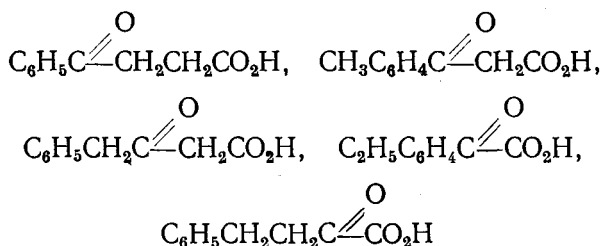
На основании этого рассмотренное соединение должно быть нитрофенолом. Температура плавления, растворимость и внешний вид соответствуют этому заключению. В действительности это соединение *пара*-нитрофенол.

2. Установим структурную формулу соединения состава $C_{10}H_{10}O_3$, обладающего кислотными свойствами. Точка плавления 116°C . В указанной выше области спектра для этого соединения обнаружены четыре полосы поглощения.

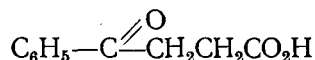
Наблюдаемые полосы, см^{-1}	Возможное происхождение	Замечания
2280) 2347)	Колебание $O-H$, связанное водородной связью	
1692	Кислотная $C=O$	Возможно сопряжение. Полоса может быть двойной, поскольку ее интенсивность велика
1595	Кетонная $C=O$ $C=C$, $C=N$ Колебания бензольного кольца	Может быть сопряженной Усиленные сопряжением или двойным замещением. Имеются некоторые указания на наличие полос поглощения в области $2000-2500\text{ см}^{-1}$, но они завуалированы сплошным поглощением

В спектре не было обнаружено колебаний OH алкогольного типа, поэтому кислородный атом, который не включен в карбоксильную группу, может входить в эфирную COC или карбонильную группы. Последнее предположение наиболее вероятно вследствие очень высокой интенсивности полосы 1692 см^{-1} .

Предположение о присутствии бензольного кольца и карбонильной группы приводит к следующим возможным структурам:

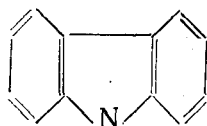


Сопоставление спектров этих соединений со спектром исследуемого препарата приводит к заключению, что последний имеет структуру



Примеры решения частотных задач качественного анализа. Если известно, что система, подлежащая анализу, относится к определенному

классу соединений, то наряду с записью спектра неизвестного вещества записывают спектры веществ, близких по составу к определяемому. В качестве примера можно указать на анализ смеси карбазолов. Карбазол $C_{12}H_9N$ — гетероциклическое соединение, конденсированная система из двух бензольных и одного пиррольного колец



Для определения состава смеси записываются спектры производных карбазолов и спектр самой смеси. Сопоставление записанных спектров иногда сразу решает поставленную задачу. Из рис. 121 видно, что исследуемая смесь состоит из карбазола и 5—12% метил-3-карбазола, возможно также присутствие следов метил-2-карбазола.

Метод качественного анализа с помощью инфракрасных спектров приложим также к установлению состава полимеров. Одной из наиболее важных проблем современной химии является синтез полимеров. Частной задачей этой проблемы является установление строения продуктов реакции. Рассмотрим здесь несколько более подробно процесс установления структуры полиизопрена.

В случае полимеризации изопрена возможны четыре типа присоединений, формулы которых приведены ниже.

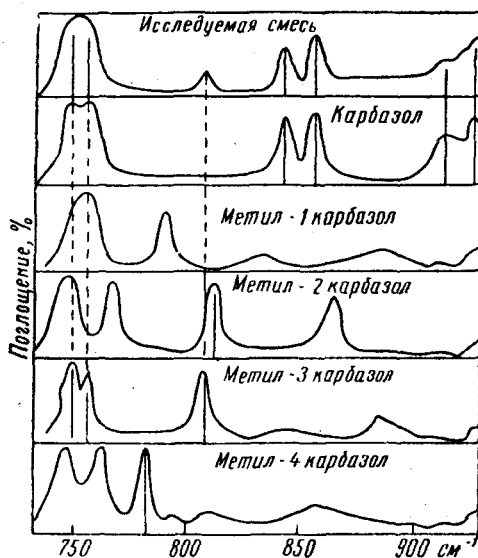
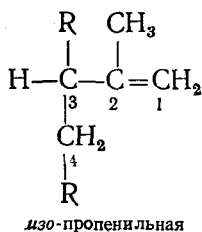
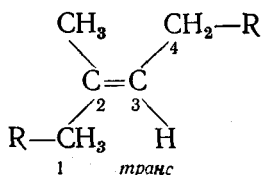
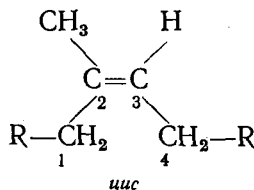
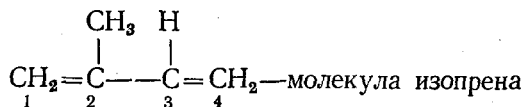
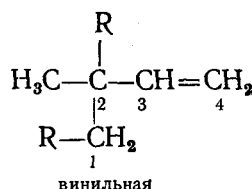


Рис. 121. Спектры поглощения метилкарбазолов





Присоединение к 1-му и 4-му углеродным атомам изопренового мономера дает соединение, содержащее двойную связь между углеродными атомами в середине полимерной цепи, что может привести к продолжению цепи как *цис*-, так и *транс*-типа. Присоединение к 1 и 2 или 3 и 4-му углеродным атомам приводит к винильной и *изо*-пропенильной группировкам, содержащим двойную связь на краю цепи.

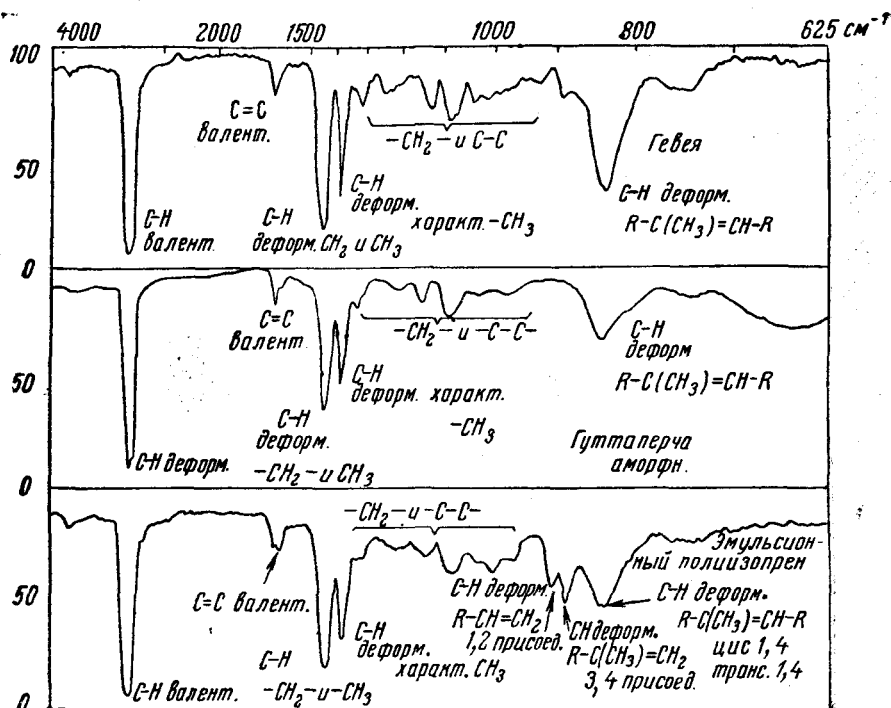


Рис. 122. Спектры поглощения натуральных и синтетического изопренового каучуков

Характеристические частоты для возможных типов присоединений к молекуле изопрена были получены на основании изучения спектров большого числа молекул олефинов и спектров натуральных каучуков гевеи и гутта. Спектры последних и спектры синтетического каучука на основе изопрена представлены на рис. 122, где указано приписание полос колебаниям отдельных связей и углов между ними. Каучук гевеи с присоединениями типа *цис*-1,4 характеризуется полосой средней интенсивности около 840 см^{-1} . Спектр каучука гутта типа *транс*-1,4 изменяется в зависимости от физического состояния (существуют α и β кристаллические формы и аморфная форма); в случае аморфной формы наблюдается интенсивная полоса также около 840 см^{-1} . Синтетический полиизопрен эмульсионной полимеризации в этой области спектра имеет

три интенсивные полосы поглощения: 840, 887 и 909 см^{-1} . Первая полоса поглощения свидетельствует о существовании присоединения по типу 1,4, вторую и третью полосы можно приписать соответственно винильным и *изо*-пропенильным группам, возникающим в случае присоединений по типу 1,2 и 1,3.

Этим исследованием установлено отличие синтетического изопренового каучука от природных каучуков гевей и гутта.

§ 60. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Количественный молекулярный анализ по инфракрасным спектрам поглощения обычно применяют к смесям, которые состоят из не взаимодействующих и неассоциирующих компонентов. В этом случае инфракрасный спектр системы получается аддитивно из спектров ее отдельных составляющих. Количественный анализ взаимодействующих компонентов относится к области кинетики химических реакций. Приложение спектроскопии к исследованию кинетики реакций изложено в разделе IV (§ 94). Описанный там метод полностью применим и к инфракрасным спектрам.

Первой ступенью любого метода количественного анализа должно быть подробное ознакомление с колебательным спектром системы, подлежащей анализу, и со спектрами ее отдельных компонентов *. При этом решается также вопрос, в каком агрегатном состоянии — твердом, жидком (или в растворе), газообразном — предпочтительнее вести анализ. Для этой цели записываются спектры веществ при различных толщинах слоя (или давления в случае паров), или в различных растворителях, изменяя в определенных пределах концентрацию исследуемого вещества. Измеряются длины волн или волновые числа, соответствующие максимумам полос поглощения. Основываясь на литературных данных, производят отождествление наблюдаемых полос поглощения с отдельными формами колебаний молекулы.

Далее выбирают полосу (или полосы) поглощения, наиболее пригодную для анализа. В дальнейшем такую полосу будем называть аналитической полосой и длину волны и волновое число ее максимума поглощения обозначать соответственно $\lambda_{\text{анал}}$ и $\nu_{\text{анал}}$. Правильный выбор аналитических полос поглощения является главным условием успешного выполнения количественного молекулярного анализа. Основные требования к аналитической полосе: 1) она должна быть по возможности свободна от наложения поглощения других компонентов пробы или растворителя; 2) она должна обеспечивать наиболее точные результаты анализа; последнее зависит главным образом от величины соответствующего ей показателя поглощения.

Однокомпонентные системы

В спектрофотометрическом отношении однокомпонентной системой считают смесь нескольких не взаимодействующих веществ, каждое из которых может быть определено по отдельной изолированной полосе поглощения; многокомпонентными считают смеси двух и более не взаимодействующих веществ, аналитические полосы которых налагаются друг на друга.

Рассмотрим первоначально наиболее простые методы анализа. Если аналитическая полоса поглощения оказалась свободной от наложения

* Предполагается, что качественный состав анализируемой смеси уже установлен.

поглощения других составляющих смеси, то для определения содержания неизвестной пробы записывают контур избранной полосы анализируемого вещества и ряда смесей одинакового с пробой состава, но с различными точно определенными концентрациями искомого компонента. Содержание анализируемого вещества в неизвестной пробе определяется визуальным сравнением его спектра со спектром смесей известного состава.

Этим методом можно пользоваться лишь в том случае, если во время регистрации полосы поглощения эталонных смесей и анализи-

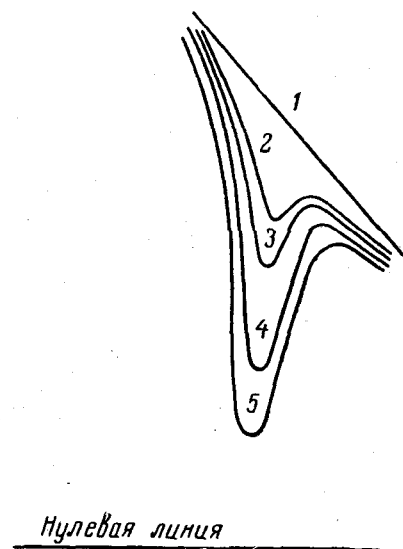


Рис. 123. Поглощение о-ксилола при различных концентрациях

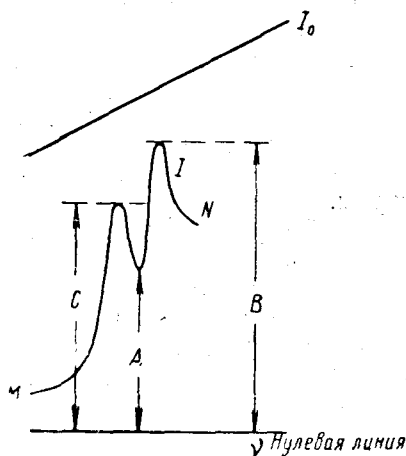


Рис. 124. Способы учета фона поглощения

руемого образца не изменяются поток радиации источника излучения и все другие условия анализа.

Для иллюстрации на рис. 123 приведены полосы поглощения $\nu_{\text{анал}} 705 \text{ см}^{-1}$ о-ксилола в сероуглероде, записанные на однолучевом спектрометре. Кривая (1) представляет собой пропускание сероуглерода, а остальные — полосы поглощения о-ксилола при возрастающей концентрации его в сероуглероде. Если показания прибора дают непосредственно пропускание в процентах (двухлучевой спектрофотометр), или если вычислить процент пропускания из кривых, аналогичных приведенным на рис. 123, то можно зависимость концентрации от пропускания анализируемой пробы представить в виде кривой $C = f(T)$ и с ее помощью, измеряя пропускание анализируемых проб, определять концентрацию искомого компонента. При построении кривой зависимости $C = f(T)$ вместо пропускания можно пользоваться оптической плотностью. В этом случае при выполнении закона Бугера — Ламберта — Бера должна получаться линейная зависимость.

В принципе имеется возможность разработки метода анализа на основании закона Бугера — Ламберта — Бера без построения градуировочного графика, определяя лишь показатель поглощения для избранной полосы.

Практическое осуществление этого метода, однако, встречает два существенных затруднения. Одно из них состоит в том, что точное

определение показателя поглощения требует измерения пропускания с малой погрешностью и точного определения толщины слоя применяемых образцов; между тем последнее во многих случаях сопряжено со значительной ошибкой. Второе затруднение состоит в том, что часто невозможно определить положение линии 100%-ного пропускания основы образца без анализируемого компонента. Она не совпадает с пропусканием пластинки, эквивалентной по пропусканию окошкам кюветы или кюветы, наполненной прозрачной жидкостью. Это происходит вследствие того, что наличие образца кроме специфического поглощения вызывает трудно учитываемые потери излучения рассеянием и отражением, а также сплошным поглощением вещества.

Соответственно этому при непосредственном пользовании для анализа законом Бугера — Ламберта—Бера необходимо применять меры предосторожности, в то время как при пользовании описанными выше сравнительными анализами с применением ряда эталонных образцов эти трудности исключаются. При сравнительных методах анализа необходимо следить только за постоянством условий проведения анализа.

Описанные выше методы приложимы также к анализу систем с несколькими определяемыми компонентами, если для каждого из них можно найти изолированную полосу поглощения, свободную от наложения поглощения других компонентов.

До сих пор было принято предположение, что на участке спектра избранной аналитической полосы отсутствуют сплошное поглощение основного вещества или примесей и потери энергии излучения вследствие рассеяния. Однако это условие во многих случаях не выполняется.

Исключение влияния этих факторов можно производить несколькими способами. Если распределение энергии излучения по спектру после прохождения через вещество вблизи избранной аналитической полосы с максимумом при ν_A дано кривой $MN(I)$ (рис. 124), то количественной характеристикой этой полосы могут служить отношения $\frac{A}{B}$, $\frac{B-A}{B}$ или

$\frac{C-A}{C}$. Для проведения анализа устанавливают аналитическую связь между концентрацией и одним из этих отношений. Наибольшее распространение имеет так называемый метод базовой линии.

Выясним существо метода на примере записи спектра на однолучевом спектрометре (рис. 125). В этом случае энергию, падающую на анализируемое вещество в области полос поглощения, измеряют отрезками I_A (или I_B). Эти отрезки заключены между отметкой 100%-ного поглощения и базовой линией, проведенной в основании аналитической полосы поглощения на кривой записи I . При наличии соседних полос

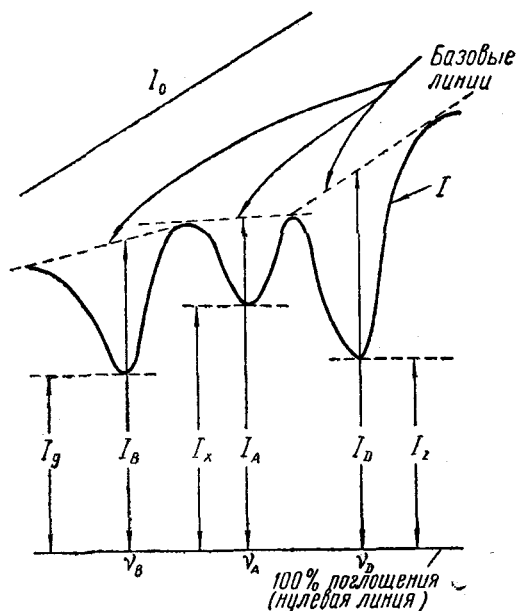


Рис. 125. Метод базовой линии

поглощения базовая линия проводится от горба к горбу. Пропускание T_A и T_B полос A и B в этом методе определяется отношениями $T_A = \frac{I_x}{I_A}$ и $T_B = \frac{I_y}{I_B}$, где I_x и I_y — отрезки между 100%-ным поглощением и максимумами поглощения аналитической полосы A (или полосы B).

Хотя вычерчивание базовой линии в какой-то мере произвольно, однако широкое применение этого метода на практике показало, что он дает высокую точность анализа.

Метод вычисления пропускания на основе базовой линии применим также и при записи спектров на двухлучевых спектрометрах. Потребность в этом возникает всегда, когда в пучок сравнения нельзя ввести основной компонент вещества пробы в отсутствие анализируемого компонента и запись кривой пропускания ведется по отношению к воздуху или производится только учет потерь излучения в окнах кюветы. Проведение базовой линии и вычисление пропускания производятся аналогично описанному выше.

Следует отметить, однако, что правильность проведения базовой линии необходимо всегда проверять экспериментально путем установления связи между оптической плотностью аналитической полосы поглощения и концентрацией ряда стандартных образцов.

Многокомпонентные системы

Случаи анализа смесей сложного состава по изолированным полосам поглощения встречаются сравнительно редко. Большей частью на аналитическую полосу одного компонента в той или иной мере накладывается поглощение других компонентов. Однако задача разрешима и в этом случае, если только оптическая плотность каждой из избранных аналитических полос представляет собой сумму оптических плотностей отдельных компонентов. Это условие является необходимым, и потому его выполнение всегда должно быть проверено экспериментально.

Рассмотрим случай анализа четырехкомпонентной системы. Обозначим отдельные ее составляющие буквами A, B, C, D . Для определения концентраций компонентов необходимо выбрать четыре аналитические полосы, максимумы которых соответствуют волновым числам $\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_D$. Соответственно указанному выше условию для каждой из аналитических полос:

$$\begin{aligned} D_{\nu_A} &= \epsilon_{\nu_A}^A C^A d + \epsilon_{\nu_A}^B C^B d + \epsilon_{\nu_A}^C C^C d + \epsilon_{\nu_A}^D C^D d, \\ D_{\nu_B} &= \epsilon_{\nu_B}^A C^A d + \epsilon_{\nu_B}^B C^B d + \epsilon_{\nu_B}^C C^C d + \epsilon_{\nu_B}^D C^D d, \\ D_{\nu_C} &= \epsilon_{\nu_C}^A C^A d + \epsilon_{\nu_C}^B C^B d + \epsilon_{\nu_C}^C C^C d + \epsilon_{\nu_C}^D C^D d, \\ D_{\nu_D} &= \epsilon_{\nu_D}^A C^A d + \epsilon_{\nu_D}^B C^B d + \epsilon_{\nu_D}^C C^C d + \epsilon_{\nu_D}^D C^D d. \end{aligned} \quad (12.1)$$

Здесь $D_{\nu_A}, D_{\nu_B}, D_{\nu_C}, D_{\nu_D}$ — оптические плотности четырех аналитических полос $\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_D$; C^A, C^B, C^C, C^D — концентрации компонентов A, B, C, D ; $\epsilon_{\nu_j}^i$ — показатели поглощения отдельных компонентов при волновых числах $\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_D$; d — толщина поглощающего слоя. Уравнения (12.1) представляют собой линейную систему уравнений с четырьмя неизвестными C^A, C^B, C^C, C^D . Коэффициенты этой системы

состоят из 16 произведений $\epsilon_{ij}^1 d$ и четырех измеряемых значений D_{ij} . 16 произведений $\epsilon_{ij}^1 d$ определяются путем измерения пропускания чистых веществ соответствующих компонентов при каждом избранном для анализа волновом числе.

Алгебраические трудности вычисления концентраций по экспериментальным данным для систем с числом компонентов больше четырех преобладают над трудностями спектроскопическими. По этой причине в настоящее время для этих целей используют счетные машины с применением перфорированных карт. В лабораториях, не обладающих такими машинами, используются различные возможности понижения числа неизвестных. Могут встречаться такие системы, когда для одного или нескольких компонентов можно найти изолированные полосы, поглощение которых обусловлено только одним компонентом. В этом случае соответствующее уравнение будет состоять из одного члена и его решение непосредственно даст концентрацию соответствующего компонента. Найденное значение концентрации этого компонента вносится в систему уравнений; число совместных уравнений уменьшается и решение их облегчается.

Часто бывают системы, когда поглощение при $\nu_{\text{аналит}}$ определяется главным образом одним компонентом. В этом случае первоначально пренебрегают поглощением других компонентов и определяют в нулевом приближении концентрацию главного компонента. Пользуясь этими приближенными значениями, далее уточняют их методом последовательных приближений.

Увеличение скорости анализа многокомпонентных систем может быть достигнуто и с помощью вспомогательных (препаративных) средств. Труд, затраченный на составление стандартных растворов при разработке метода, с лихвой окупается при проведении серийных анализов. В качестве примера опишем метод анализа четырехкомпонентной системы, состоящей из смеси олефинов: 2,3-диметилбутен-1 (А), 2,3-диметилбутен-2 (В), 2,2,3-триметилбутен (С) и метилпентен (D). Приготавливаются три серии бинарных смесей, состав которых приведен в табл. 15.

Таблица 15

Состав бинарных смесей, используемых для построения аналитических кривых

№ серии смеси	Компоненты смеси	Весовой процентный состав смесей							
			<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>
1	Метилпентен	100	64	32	16	8	4	2	0
	2,3-Диметилбутен-2	0	36	68	84	92	96	98	100
2	2,3-Диметилбутен-1	100	64	32	16	8	4	2	0
	2,3-Диметилбутен-2	0	36	68	84	92	96	98	100
3	2,2,3-Триметилбутен	100	64	32	16	8	4	2	0
	2,3-Диметилбутен-2	0	36	68	84	92	96	98	100

В этих сериях бинарных смесей 2,3-диметилбутен-2 можно рассматривать как растворитель других компонентов. Для всех 24 бинарных смесей производят измерение оптической плотности при четырех аналитических полосах поглощения, волновые числа максимумов которых: 1096 см^{-1} для 2,3-диметилбутена-1; 970 см^{-1} для 2,3-диметилбутена-2; 841 см^{-1} для 2,2,3-триметилбутена и 813 см^{-1} для метилпентена. По из-

меренным значениям строятся графики зависимости оптической плотности от концентрации растворенного компонента для каждого из четырех волновых чисел. Каждый график состоит из трех кривых $O'A$, $O'D$ и $O'C$, соответствующих измерениям оптических плотностей трех серий смесей. Пример такого графика представлен на рис. 126. Эти кривые использовались для построения аналитических кривых, которое производят следующим образом. Из чертежа можно заметить, что все точки кривой $O'C$ имеют более низкие значения плотности, чем другие кривые, причем при возрастании концентрации 2,2,3-триметилбутена происходит постепенное уменьшение оптической плотности. Такой ход кривой свидетельствует о том, что в этой бинарной смеси поглощение обусловлено главным образом растворителем. Истинное поглощение 2,2,3-триметилбутена при возрастании его концентрации без большой ошибки можно получить, если провести прямую, соединяющую начало координат с точкой C — со значением оптической плотности при 100%-ной концентрации этого вещества. Отсюда получают оптическую плотность растворителя 2,3-диметилбутена-2 при различных его концентрациях, вычитая из кривой $O'C$ ординаты кривой OC . Наносят полученные оптические плотности в функции концентрации 2,3-диметилбутена-2 и получают кривую OB . Истинное изменение оптической плотности с концентрацией для компонентов A и D

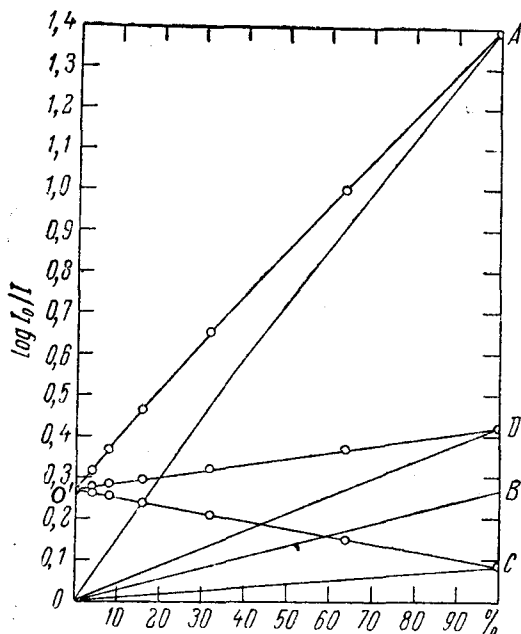


Рис. 126. Построение аналитических кривых при анализе четырехкомпонентной системы

получают путем вычитания из экспериментальных кривых оптической плотности растворителя; это будут кривые OA и OD . Полученные таким образом кривые OA , OB , OC и OD представляют собой истинное изменение оптической плотности с концентрацией; их используют в качестве калибровочных или аналитических кривых. Таким же путем производят построение калибровочных графиков для остальных аналитических волновых чисел.

После построения всех четырех графиков возможен анализ указанных четырехкомпонентных смесей любой концентрации. Для этого измеряют оптические плотности образца в кювете постоянной толщины при четырех волновых числах. Вычисление концентраций производят методом последовательных приближений. В нулевом приближении измеренную оптическую плотность анализируемого образца при одном волновом числе относят целиком к наиболее поглощающему компоненту раствора (например, компонент A). Оптическую плотность при волновом числе компонента B исправляют на поглощение компонента A , вычитая из измеренного значения оптической плотности оптическую плотность, соответствующую A (последнюю находят по калибровочному графику для ν). По исправленному значению определяют в

первом приближении концентрацию компонента В. Измеренную оптическую плотность при волновом числе компонента С исправляют на соответствующую сумму оптических плотностей компонентов А и В при этом волновом числе. После этого определяют концентрацию компонента С. Найденную оптическую плотность при волновом числе компонента D исправляют, вычитая сумму оптических плотностей, соответствующих при этом волновом числе компонентам А, В и С. По исправленному значению находят концентрацию D. Возвращаясь снова к измеренному значению оптической плотности при волновом числе, соответствующем компоненту А, вносят в нее поправку путем вычитания суммы оптических плотностей, соответствующих найденным концентрациям В, С и D для рассматриваемого волнового числа. По исправленному значению оптической плотности определяют концентрацию компонента А. Далее получают второе приближение, внося поправки в измеренное значение оптической плотности на поглощение остальных компонентов. Так продолжают до тех пор, пока два последовательных ряда приближений не приведут к одним и тем же значениям концентраций.

Если все предварительные измерения, необходимые для описанного метода, проведены, то полный анализ четырехкомпонентной смеси может быть произведен в течение 45 минут. Точность метода была проверена на ряде синтетических образцов. Оказалось, что средняя погрешность определения любого компонента составляет 0,5% при максимальном отклонении в 2%. Необходимо, однако, отметить, что присутствие неизвестной примеси может привести к увеличению погрешности анализа, величина которой будет зависеть от того, налагается ли поглощение примеси на избранные аналитические полосы.

Структурно-групповой анализ насыщенных углеводородов

В последнее время интенсивно разрабатывались методы молекулярного анализа по спектрам инфракрасного поглощения многокомпонентных смесей различного состава. Однако в промышленности переработки нефти имеется много случаев, где методами определения индивидуального состава смесей нельзя пользоваться непосредственно главным образом вследствие большой сложности состава. В этих случаях оказываются очень полезными методы анализа, дающие возможность количественно определять структурно-групповой состав сложных смесей, т. е. в случае насыщенных углеводородов производить количественное определение содержания метильных CH_3 - и метиленовых CH_2 -групп в парафиновых и нафтеновых (циклопарафиновых) углеводородах.

Методы структурно-группового анализа основаны на тех же принципах, что и анализы многокомпонентных смесей. Для успешного количественного определения n видов структурных групп необходимо иметь n спектральных областей, в которых преимущественно поглощала бы только одна из этих n групп. В этом случае можно определять общее количество метильных групп, количество парафиновых метиленовых групп, количество циклогексановых и цикlopентановых метиленовых групп (третичные и четвертичные атомы углерода не определяются).

Общее содержание метильных групп (CH_3) определяют по интегральному поглощению в области $1410\text{--}1330\text{ см}^{-1}$, парафиновые метиленовые группы (CH_2) — по интегральному поглощению в области $800\text{--}700\text{ см}^{-1}$, циклогексановые и цикlopентановые метиленовые группы — по оптической плотности при 2962 и 2924 см^{-1} после учета поглощения парафиновых CH_2 - и CH_3 -групп.

Показатели поглощения полос, характерных для отдельных функциональных групп в различных углеводородах (например, нормальных и различных разветвленных парафинов), неодинаковы. Вследствие этого необходимо пользоваться средними значениями показателей поглощения, установленными на основании измерений оптической плотности аналитических полос большого числа различных представителей парафинов и нафтен. Кроме того, положение максимумов полос поглощения метильных групп в области $1410\text{--}1330\text{ см}^{-1}$ и метиленовых в области $800\text{--}700\text{ см}^{-1}$ для различных компонентов смеси не имеет постоянного значения, а распределено в указанных интервалах частот. Для учета этого обстоятельства необходимо пользоваться средними интегральными показателями поглощения.

Определение количества CH_3 -групп. Поглощение в области спектра $1410\text{--}1330\text{ см}^{-1}$ обусловлено только метильными группами. На основании измерения спектров большого числа индивидуальных углеводородов (*n*-парафинов, *изо*-парафинов и нафтен) были определены средние интегральные показатели поглощения CH_3 -групп парафинов и нафтен.

Они оказались равными $0,0329 \pm 0,0031 \frac{\text{л}}{\text{г} \cdot \text{мм}}$ для парафиновых углеводородов и $0,0370 \pm 0,0041 \frac{\text{л}}{\text{г} \cdot \text{мм}}$ для нафтовых углеводородов.

Использование среднего интегрального показателя поглощения ($0,0350$) для анализа смесей сложного состава дает удовлетворительные результаты. Приведенный интегральный показатель поглощения относится к углеводородам состава $\text{C}_5\text{--C}_9$. При учете фона средний интегральный показатель поглощения, отнесенный к одной группе CH_3 , не зависит от молекулярного веса углеводорода. Его применяют для анализа тяжелых нефтепродуктов включительно до C_{32} .

Определение количества CH_2 -групп. Исследование спектров большого числа парафиновых и нафтовых углеводородов показало, что поглощение в области $800\text{--}720\text{ см}^{-1}$ вызвано CH_2 -группами нормальных и *изо*-парафинов; «кольцевые» CH_2 -группы нафтен в этой области спектра не поглощают.

Как было указано выше (стр. 248), существует зависимость между значением волнового числа максимума полосы поглощения и числом групп CH_2 в линейной цепи парафинового углеводорода. Эта зависимость следующая:

Число CH_2 -групп в цепи	1	2	3	4	5	6
Область поглощения, см^{-1}	785—776	743—734	729—726	726—724	724—723	724—722

Все цепи, состоящие более чем из шести CH_2 -групп, поглощают при одном и том же волновом числе 722 см^{-1} .

Промышленные образцы отдельных фракций нефти содержат углеводороды с различными длинами цепей. По этой причине для определения количественного содержания CH_2 -групп пользуются, так же как и при определении CH_3 -групп, средним интегральным показателем поглощения в области спектра $800\text{--}700\text{ см}^{-1}$, рассчитанным на одну CH_2 -группу. Было найдено, что средний показатель поглощения CH_2 -группы парафиновых углеводородов равен $0,00480 \pm 0,00072 \frac{\text{л}}{\text{г} \cdot \text{мм}}$ и $0,00500 \pm 0,00125 \frac{\text{л}}{\text{г} \cdot \text{мм}}$ для нафтовых углеводородов. Несмотря на большой разброс значения среднего показателя поглощения CH_2 -групп для наф-

тенов, при анализах смесей с большим содержанием различных соединений эти отклонения усредняются и окончательный результат получается с точностью $\pm 5\%$.

Определение концентрации нафтененов. Для определения количественного содержания нафтененовых углеводородов необходимо знать показатели поглощения CH_2 -групп циклопентанового и циклогексановых колец. Для этой цели измеряют оптическую плотность гомологов циклопентана и циклогексана при волновых числах 2962 и 2924 см^{-1} . Пользуясь ранее измеренными показателями поглощения для CH_2 - и CH_3 -групп парафиновых углеводородов при этих частотах и значениями их концентраций, вводят поправки в измеренную оптическую плотность нафтененов на присутствие CH_2 - и CH_3 -групп в боковых цепях. Остаточную оптическую плотность используют для определения показателя поглощения при 2962 и 2924 см^{-1} CH_2 -групп в циклопентановом и циклогексановых кольцах и определения их концентрации.

Техника проведения анализа

Для проведения анализов по полосам поглощения, расположенным в области 3000 см^{-1} , образцы смесей различных углеводородов готовят в виде растворов в CCl_4 , а в области спектра ниже 800 см^{-1} используют непосредственно смеси углеводородов в нерастворенном состоянии. Растворы готовят путем отвешивания определенного количества углеводорода и растворения его в известном объеме CCl_4 . При кювете с оптической толщиной в 1 мм и концентрациях от 1 до 14 г/л оптическая плотность получается от 0,2 до 0,6.

Для вычисления показателей поглощения в максимумах полос поглощения 2962 и 2924 см^{-1} метильных и метиленовых групп в парафинах пользуются законом Бугера — Бера:

$$D = \epsilon Nd,$$

где D — оптическая плотность, ϵ — показатель поглощения, d — толщина поглощающего слоя, N — число функциональных групп.

Кювету сравнения при работе в области 2900 см^{-1} заполняют чистым CCl_4 , а при работе в области 800—700 см^{-1} метилциклогексаном.

Для вычисления показателя поглощения отдельной функциональной группы концентрация C должна быть выражена числом функциональных групп в литре раствора или его эквивалентом. Если ввести обозначения: C — концентрация углеводорода, выраженная в г/л; F — весовая доля функциональной группы, отнесенная к весу молекулы углеводорода; W — вес одной функциональной группы в г; N — число функциональных групп, то

$$N = \frac{CF}{W} \quad \text{и} \quad D = \epsilon \frac{CF}{W} d.$$

За единицу показателя поглощения функциональной структуры группы принимают:

$$\frac{\epsilon}{W} = a', \quad a' = \frac{D}{CFd}.$$

Процедура сводится к измерению D_{ν_1} при 2962 см^{-1} и D_{ν_2} при 2924 см^{-1} и решению двух уравнений:

$$\frac{D_{\nu_1}}{Cd} = a'_{\nu_1} F_{\text{CH}_3} + a''_{\nu_1} F_{\text{CH}_2} \quad \text{и} \quad \frac{D_{\nu_2}}{Cd} = a'_{\nu_2} F_{\text{CH}_3} + a''_{\nu_2} F_{\text{CH}_2},$$

где $a_{\nu_1}^1$ и $a_{\nu_2}^1$ — показатели поглощения метильных групп при ν_1 и ν_2 ; $a_{\nu_1}^2$ и $a_{\nu_2}^2$ — показатели поглощения метиленовых групп при ν_1 и ν_2 , а F_{CH_3} и F_{CH_2} — весовые доли метильных и метиленовых групп в молекулах индивидуального углеводорода, оптическая плотность которого измеряется.

Количественный анализ микроструктуры полиизопренов

Одна из важных и сложных задач количественного молекулярного спектрального анализа относится к определению микроструктуры синтетических каучуков, т. е. к определению, в случае изопреновых каучуков, процентного содержания присоединений типа 1,2; 3,4; 1,4-*цис*; 1,4-*транс* (изображение этих структур приведено на стр. 269, 270). Сложность задачи заключается в том, что в настоящее время отсутствуют синтетические и природные полимеры, состоящие только из структур типа 1,2 или 3,4, которые могли бы быть использованы для определения показателей поглощения соответствующих им характеристических полос. Это обстоятельство приводит к необходимости использования для этой цели низкомолекулярных веществ. В табл. 16 приведены значения характеристических частот ($\nu_{\text{макс}}$), показателя поглощения в максимуме ($\epsilon_{\text{макс}}$), интегральных интенсивностей (A) и полуширин ($\Delta\nu_{1/2}$) полос поглощения молекул олефинов, которые могут быть использованы для этой цели.

Таблица 16

Спектральные параметры некоторых олефинов

Соединение	$\nu_{\text{макс}},$ см^{-1}	$\epsilon_{\text{макс}},$ $\text{л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$A,$ $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2},$ см^{-1}
Соединения, моделирующие 1,2-тип присоединений				
1-Гептен	908,5	117	4620	10,9
1-Пентен	909,5	112	4700	11,6
3-Метил-1-пентен	909,0	141	4590	9,04
Среднее значение		122	4580	10,50
Среднее отклонение, %		9,8	1,0	7,5
Полимерное значение	909,0	149	4580*	8,55
Соединения, моделирующие 3,4-тип присоединений				
2-Метил-2-бутен	884,5	169	5630	9,20
2-Метил-1-пентен	886,5	148	5400	9,58
2,2,3-Триметил-1-бутен	890,0	169	5270	8,66
2,4,4-Триметил-1-пентен	890,0	169	5510	9,04
2,3-Диметил-1-бутен	887,5	176	5490	8,61
Среднее значение		166	5460	9,01
Среднее отклонение, %		4,2	1,8	3,3
Полимерное значение	887,5	159	5460*	9,48

* Принятое значение для анализа.

Из таблицы видно, что интегральные интенсивности полос действительно оказываются характеристическими: их значения для отдельных мономеров отличаются от среднего на 1—2%. При выполнении спектрального анализа в подавляющем большинстве случаев пользуются интенсивностями в максимуме полосы вследствие того, что определение

интегральных интенсивностей сопряжено с большими затратами времени. В рассматриваемой задаче использование интегральных интенсивностей невозможно вследствие большого перекрытия полос, характеризующих отдельные типы микроструктур. Однако значения интегрального поглощения мономеров используются при определении показателей поглощения аналитических полос полимеров, содержащих структуры 1,2 и 3,4. Оптические плотности в максимумах полос для отдельных соединений, моделирующих микроструктуры 1,2-типа, отличаются от среднего значения до 10%, а имитирующие структуры 3,4 — до 4%. Отсюда следует, что использование показателей поглощения полос низкомолекулярных веществ для анализа полимеров, по-видимому, в

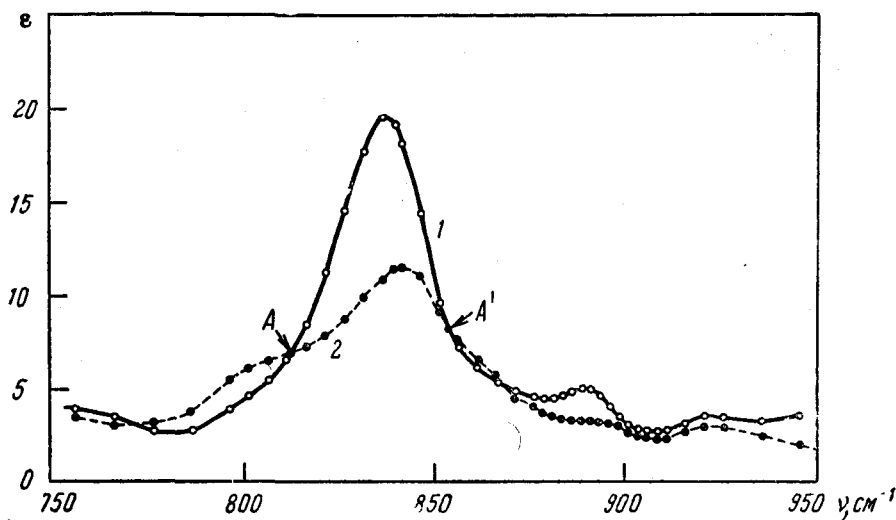


Рис. 127. Сравнение значения показателей поглощения ϵ натуральных каучуков в области спектра 750—950 см^{-1} ; ϵ представлено в единицах $\text{л/см} \cdot \text{моль}$: 1 — *цис* 1,4; 2 — *транс* 1,4

большинстве случаев будет затруднено значительной систематической ошибкой. Для снижения этой ошибки в ряде лабораторий используют следующий способ анализа микроструктуры изопреновых каучуков.

Показатели поглощения для полос, характеризующих структуры 1,4-*цис* и 1,4-*транс*, определяют по натуральным веществам различного молекулярного веса типа каучука, гевей, гваюлы и др. — для 1,4 *цис*-полиизопренов и по натуральным полимерам типа гуттаперчи, балата и др. — для 1,4-*транс*-полиизопренов (рис. 127). Показатели поглощения, относящиеся к максимумам полос, характеризующих 1,2- и 3,4-структуры, определяют исследованием соединений, приведенных в табл. 16. Усредненные значения показателей поглощения используют для построения спектральной кривой в области расположения характеристических полос (рис. 128). Исследование контуров полос 909 и 887,5 см^{-1} молекул олефинов винильного (1,2) и изопропенильного (3,4) типа, приведенных на рис. 129, показало, что их очень точно можно представить дисперсионной формулой (11.10). Абсолютную интегральную интенсивность этих полос оценивают выражением

$$A = \pi D_{\text{макс}} \Delta\nu_{1/2}^2 C d, \quad (12.2)$$

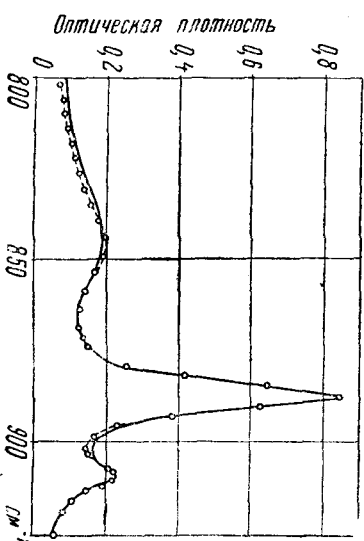
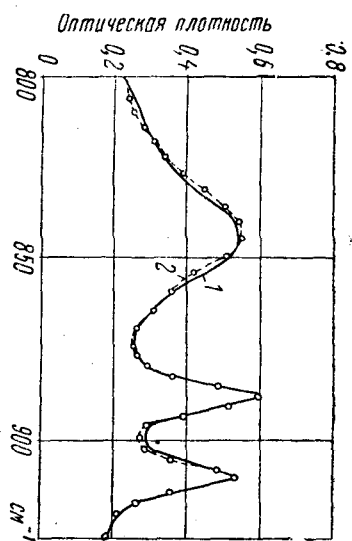


Рис. 128. Примеры рассчитанного и наблюдаемого спектров различных полимеров: 1 — рассчитанный; 2 — наблюдаемый

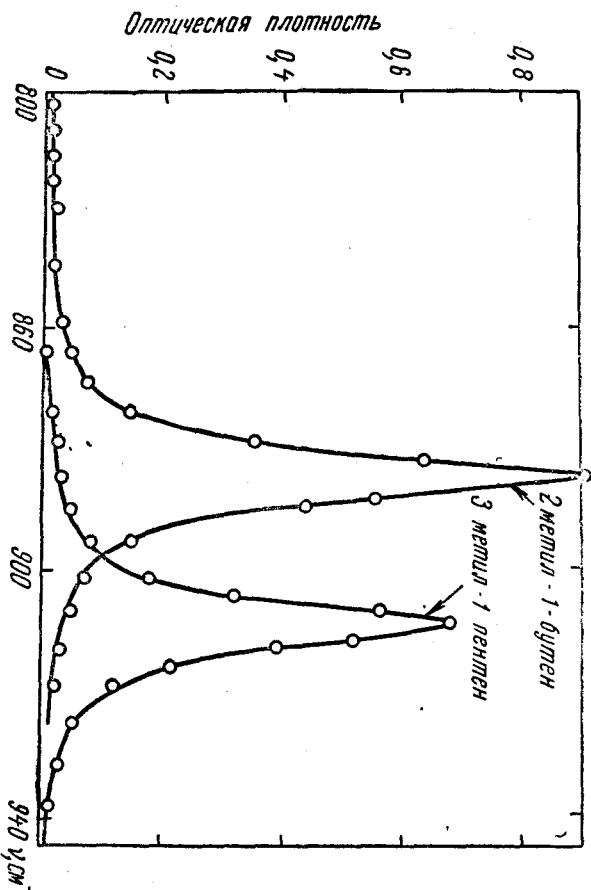


Рис. 129. Контуры полос низкомолекулярных олефинов

в котором полуширина связана с постоянными контура соотношением $\Delta\nu_{1/2} = 2b$. Значения этих величин приведены в табл. 16.

Для определения показателей поглощения полос, характерных присоединениям по местам 1,2 и 3,4 в полимерах, производят предварительный анализ микроструктуры серии синтетических полиизопренов в 10—15 образцах. В этом анализе используют показатели поглощения, по которым строились спектральные кривые рис. 127 и 128. По полученным спектрам полимеров определяют искомые показатели поглощения, пользуясь следующим методом. Из контура полосы $887,5\text{ см}^{-1}$ полимера строят новый контур этой полимерной полосы путем исключения наложения крыльев полос структур 1,4 и 1,2 (с максимумами 840 и 909 см^{-1} соответственно). По построенному контуру подбирают постоянные a и b дисперсионного уравнения (11.10); по значению b определяют $\Delta\nu_{1/2}$. Наконец, из принятого значения A (табл. 16) и полученного значения $\Delta\nu_{1/2}$ вычисляют значение $D_{\text{макс}}$, а из него $\epsilon_{\text{макс}}$ для полимера по уравнению (12.2) (первое приближение).

Это значение используют для внесения подобных же поправок в полосу поглощения полимера с частотой 909 см^{-1} . Для этого определяют микроструктуру полимера с новым значением $\epsilon_{\text{макс}}$ полосы $887,5$ и вносят поправки на поглощение крыльев соседних полос для полосы 909 см^{-1} . Новый контур ее служит для определения значения $\epsilon_{\text{макс}}$ полосы 909 см^{-1} полимера. Полученные значения первого приближения $\epsilon_{\text{макс}}$ аналитических полос используют для нового решения системы уравнений и более точного определения микроструктуры. По описанной процедуре производят вычисление второго приближения значений $\epsilon_{\text{макс}}$ полос $887,5$ и 909 см^{-1} , затем третьего и т. д. до тех пор, пока не будут получаться одни и те же значения. Полученные таким образом значения используют при производстве анализов микроструктуры исследуемых полимеров (рис. 129).

Следует отметить еще одно положение. Как видно из рис. 127, полосы поглощения, соответствующие 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-формам, очень сильно перекрывают друг друга. При волновых числах $815,5$ и $857,5\text{ см}^{-1}$ (точка A и A' кривой рис. 127) показатели поглощения той и другой формы одинаковы. При анализах используют измерения оптической плотности в обеих точках для определения общего содержания 1,4-присоединений. Для установления *цис-транс*-отношения измеряют оптическую плотность при $\nu\ 843,0\text{ см}^{-1}$, которая соответствует среднему положению между максимумами поглощения полос, отвечающих *цис*- и *транс*-формам. Для перечисленных выше пяти частот составляют пять уравнений (типа 12.1), которые решают методом последовательных приближений. Два значения, полученные при $\nu\ 815,5$ и $857,5\text{ см}$ для общей концентрации 1,4-присоединений, усредняют.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колебательные спектры многоатомных молекул

- Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
Маянц Л. С. Теория и расчет колебаний молекул. Изд-во АН СССР, М., 1960.
Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, М., 1940.
Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1955.
Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Физматгиз, М., 1962.

Применение спектроскопии в химии. ИЛ, М., 1959.
Плачек Г. Релеевское рассеяние и Раман-эффект. Харьков — Киев, 1935.
Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. ИЛ, М., 1957.

II. Спектрофотометрия и методы анализа

- Чулановский В. М. Введение в молекулярный спектральный анализ. Гостехтеоретиздат, Л.—М., 1950.
Леконт Ж. Инфракрасное излучение. Физматгиз, М., 1958; Абсорбционная спектроскопия. ИЛ, М., 1953.
Раутиан С. Г. Реальные спектральные приборы. УФН, 66, № 3, 475, 1958.
Дмитриевский О. Д., Непорент Б. С., Никитин В. А. Скоростная спектрометрия. УФН, 64, № 3, 437, 1958.
Козырев Б. П. Фотоэлектрооптический усилитель. УФН, 54, № 2, 173, 1951.
Мальнев А. Ф., Есельсон М. П., Кременчугский Л. С. Основные принципы регистрации спектров в инфракрасных спектрофотометрах. «Приборы и техника эксп.», № 1, 3, 1958.
Александров А. Н., Никитин В. А. О выборе нормалей и методах градуировки призмённых инфракрасных спектрометров. УФН, 56, № 1, 1, 1955.
Фриш С. Э. Техника спектроскопии. Изд-во ЛГУ, 1936.
Соколов Н. Д. Водородная связь. УФН, 57, № 2, 205, 1955.
Randal H. M. и др. Infrared Determination of Organic Structure, No. 4, 1949.
Дмитриевский О. Д., Никитин В. А. «Оптико-мех. пром.», № 4, 9, 1957.
Ramsay D. A. J. Amer. Chem. Soc., 74, 72, 1952.
Sabana A., Sandorfy C. Spectroch. Acta, 16, 335, 1960.
McMurry, Thornton V. Anal. Chem., 24, No. 2, 318, 1952.
Свердлов Л. М. «Физический сборник», 3 (8), т. 1. Изд. Львовск. ун-та, стр. 278, 1957.
Готлиб Ю. Я. «Высокомолекулярные соединения», 1, № 3, 475, 1959.
Landolt—Börnstein—Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik, B. 1, Teil 2, Molekule I.
Петраш Г. Г. Оптика и спектроскопия, 9, 121, 1960.
Russell R. A., Thompson H. W. Spectroch. Acta, 9, 133, 1957.
-

Глава 13

ТЕХНИКА СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

§ 61. СПЕКТРАЛЬНАЯ АППАРАТУРА

Общие сведения. Для исследования комбинационного рассеяния света применяется весьма простая оптическая методика. Блок-схема установки для таких исследований приведена на рис. 130. От источника (1) на исследуемый образец (2) направляется монохроматическое излучение. Сосуд с исследуемым веществом имеет с одной стороны плоское прозрачное окошко, через которое ведется наблюдение, а с другой стороны заканчивается рогом, который покрывается черным лаком для уменьшения отраженного паразитного света. Исследование рассеянного света ведется спектральным аппаратом (4), расположенным обычно под прямым углом к падающей на вещество радиации.

Как известно, спектры комбинационного рассеяния состоят из ряда линий, характерных для рассеивающего вещества и расположенных в виде группы спутников около каж-

дой линии возбуждающего света. Длины волн (частоты) этих спутников зависят как от природы рассеивающего вещества, так и от длины волны падающего света. Но разность частот спутников и возбуждающей линии является однозначной характеристикой только молекулы рассеивающего вещества.

Обычно в молекулярной спектроскопии для характеристики спектральных линий пользуются понятием волнового числа ν с размерностью см^{-1} (см. главу 9).

Разности волновых чисел возбуждающей линии и линий комбинационного рассеяния $\Delta\nu$ выражаются также в см^{-1} . Эти величины характеризуют частоты собственных колебаний молекул, поэтому их иногда называют коротко *частоты*. Они находятся обычно в интервале $100\text{—}3700\text{ см}^{-1}$. В области от $100\text{—}200$ до нескольких см^{-1} расположены частоты колебаний решетки молекулярных кристаллов (так называемые спектры малых частот), а частоты от $3\text{—}5$ до $0,1\text{ см}^{-1}$ и ниже соответствуют вращательным частотам молекул.

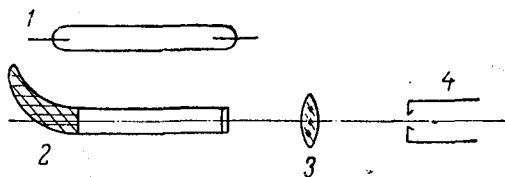


Рис. 130. Схема установки для наблюдения рассеянного света

Спектры комбинационного рассеяния возбуждаются соответствующими интенсивными линиями источника излучения с линейчатым спектром. Наиболее распространенным источником такого рода являются ртутные лампы высокого давления.

Рассеивающий объект должен быть хорошо освещен. В этих целях применяют специальные осветительные устройства различного типа. Осветители являются неотъемлемой частью всякой установки для получения спектров рассеяния.

Как уже указывалось, интенсивность рассеянного света весьма мала по сравнению с интенсивностью возбуждающего излучения. Кроме того, интервал частот, имеющий аналитическое значение, обычно не превосходит 1700 см^{-1} .

Надо еще отметить, что линии рассеяния гораздо шире, чем линии эмиссии. В спектре смеси дело усложняется из-за наложения линий различных компонентов. Это обстоятельство — узость спектрального интервала и значительная ширина спектральных линий — сказывается неблагоприятно при регистрации и изучении спектров рассеяния. Поэтому для лучшего разделения (разрешения) линий рассеяния необходимо применять спектральные приборы с достаточной угловой и линейной дисперсией. При этом необходимо, чтобы прибор обладал большой светосилой. Наиболее удобным прибором для решения аналитических задач фотографическим методом является трехпризмный спектрограф ИСП-51 (см. раздел первый). Разумеется, можно применять и другие приборы, обладающие необходимой светосилой и дисперсией, например дифракционный спектрограф ДФС-4, спектрограф фирмы Цейс, (ГДР), Штейнгель (ФРГ) и др. Следует отметить, что применение спектрографа с большей дисперсией, чем у ИСП-51, при той же светосиле представляет несомненные практические преимущества.

Однолучевые фотоэлектрические приборы. В однолучевых приборах рассеянный свет проходит через монохроматор и попадает на фотоумножитель. Электрический сигнал, получаемый с фотоумножителя, линейно зависит от светового потока, падающего на его фотокатод. Далее, электрический сигнал усиливается и записывается или световым зайчиком на фотобумагу или чернилами на бумажную ленту (самописец ЭПП-09). Записываемый таким образом электрический сигнал дает непосредственно интенсивность спектральных линий. Для этих приборов изготавливаются усилители как постоянного, так и переменного токов. Из спектрометров с подобной системой регистрации можно назвать ДФС-4, ДФС-12. Существуют также фотоэлектрические приставки к серийным приборам типа ИСП-51.

Спектрометр ДФС-4 производит фотоэлектрическую запись спектра. Прибор может работать и как спектрограф. Основные характеристики его следующие: плоская дифракционная решетка размером $150 \times 140\text{ мм}$, разрешающая сила для второго порядка 180 000, линейная дисперсия во втором порядке $6,7\text{ А/мм}$, действующее относительное отверстие $1 : 7,3$.

На рис. 131 приведены оптическая схема и общий вид прибора ДФС-4. Свет, пройдя входную щель (1), направляется зеркальным объективом (2) входного коллиматора на плоскую дифракционную решетку (3), образующую спектр, который фокусируется зеркальным объективом (4) выходного коллиматора в плоскости выходной щели (5). Для компенсации aberrации служит афокальная линза (8). С помощью линзы (9) и цилиндрической линзы (10) световой пучок проектируется на катод фотоумножителя (11) (прибор работает как спектрометр). Чтобы исключить наложение спектров разных порядков, пре-

дусмотрены цветные фильтры (12, 13). Внутри прибора для уменьшения рассеянного света помещены диафрагмы (14 и 15). При выключенном откидном зеркале (6) изображение спектра получается в плоскости фотопластины (7) (прибор работает как спектрограф).

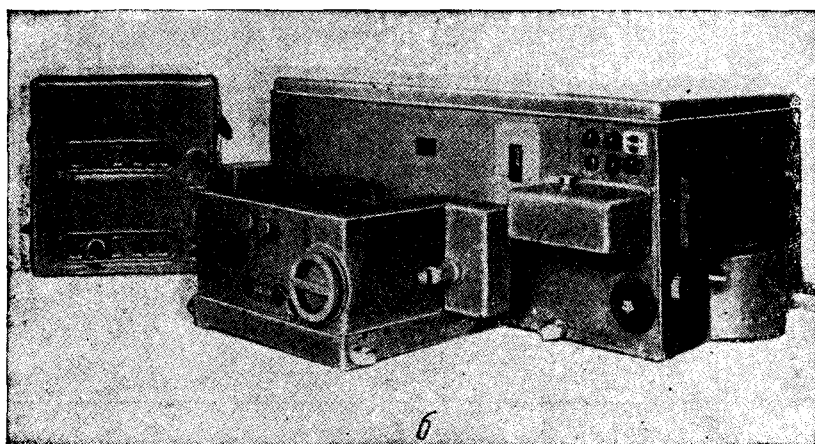
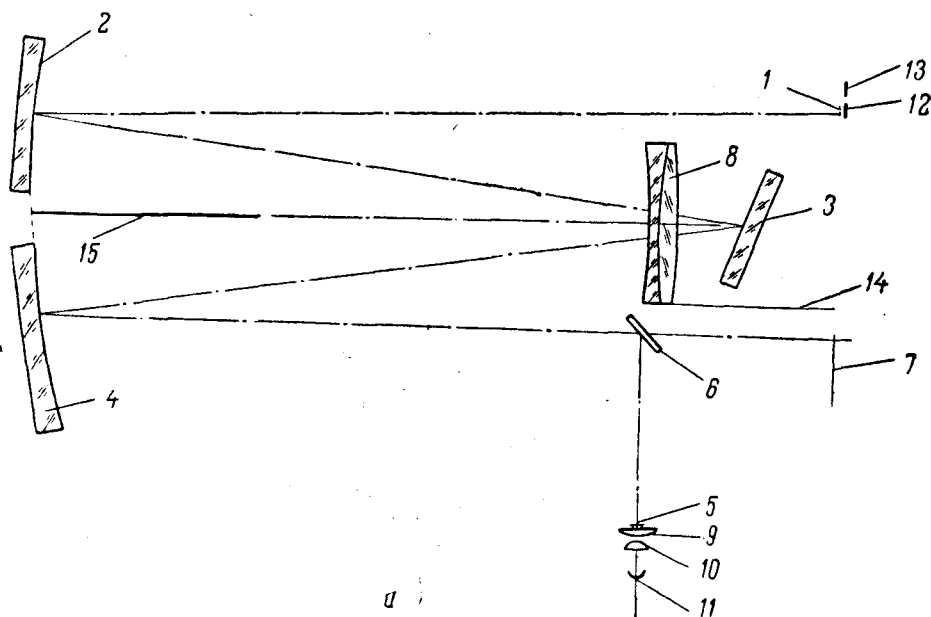


Рис. 131. а — Оптическая схема прибора ДФС-4; б — общий вид прибора ДФС-4

Прибор ДФС-12 построен по принципу двойного монохроматора. В качестве диспергирующих элементов используются две одинаковые дифракционные решетки, вращающиеся с постоянной угловой скоростью относительно общего центра. Схема построена таким образом, что центральный луч падает на обе решетки под одним и тем же углом. Вследствие двойного разложения света выходящий из прибора луч яв-

ляется в большей степени монохроматическим, и дисперсия прибора получается двойной.

Высокая чистота спектра этого прибора позволяет применять его при исследовании сильно рассеивающих объектов — порошков, мелкокристаллических веществ и др. В том случае, когда основным требованием к монохроматору является светосила, для работы может быть использована только половина схемы прибора ДФС-12. Тогда он работает как обычный монохроматор.

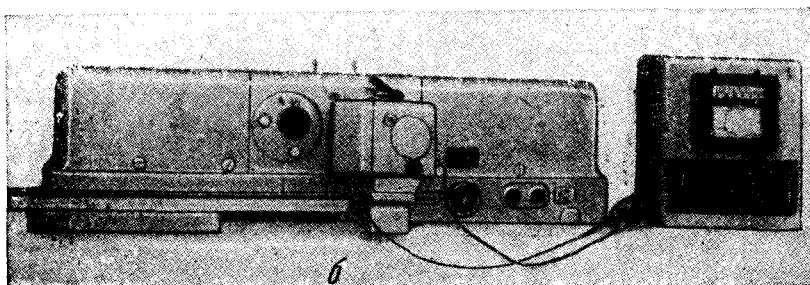
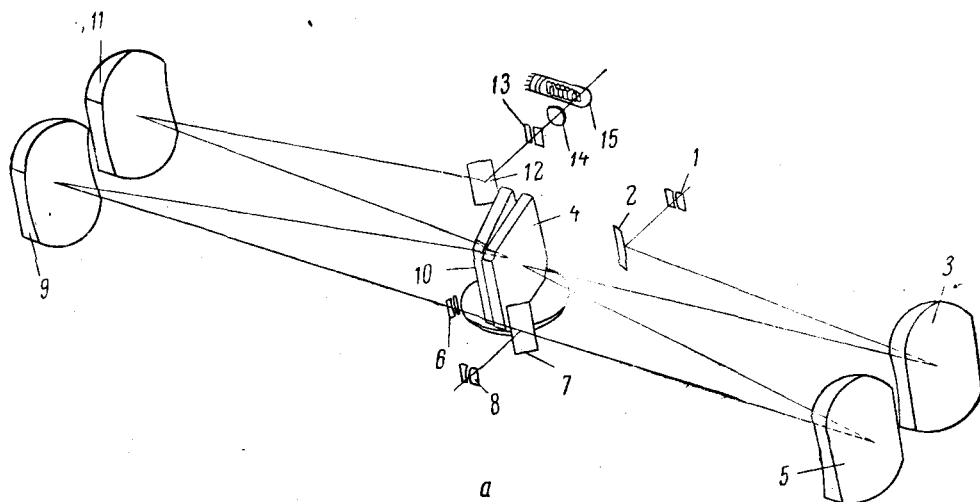


Рис. 132. *а* — Оптическая схема прибора ДФС-12; *б* — общий вид прибора ДФС-12

Основные характеристики ДФС-12 следующие: фокусное расстояние зеркальных параболических объективов 800 мм; относительное отверстие коллиматоров 1:5,3; линейная дисперсия на выходной щели 5,2 Å/мм. Оптическая схема и общий вид ДФС-12 приведены на рис. 132. Входная щель (1) расположена в фокальной плоскости параболического зеркала, свет на него направляется от щели посредством плоского поворотного зеркала (2). Объектив (3) направляет параллельный пучок света на дифракционную решетку (4). Диспергирующий пучок света собирается объективом (5), в фокальной плоскости которого помещается средняя щель (6). При включении откидного зеркала (7) свет собирается на средней выходной щели (8). В этом случае прибор работает как обычный монохроматор. При использовании прибора в качестве двойного монохроматора свет, пройдя среднюю щель, направляется зеркальным объективом (9) на дифракционную решетку (10) и после

вторичной дифракции — объективом (11) и поворотным зеркалом (12) на выходную щель (13). Проектирующая система (14) направляет световой поток на катод фотоумножителя (15).

Необходимо остановиться на некоторых недостатках однолучевых спектрометров. Прежде всего при фотоэлектрической регистрации необходима более высокая стабильность источника света, чем при фотографической регистрации. Между тем используемые обычно в качестве источников света ртутные лампы не обладают достаточной стабильностью; требования к стабилизации напряжения питания фотоумножителя и к усилительным системам также весьма высоки. Поэтому при количественном молекулярном анализе приходится снимать какой-либо

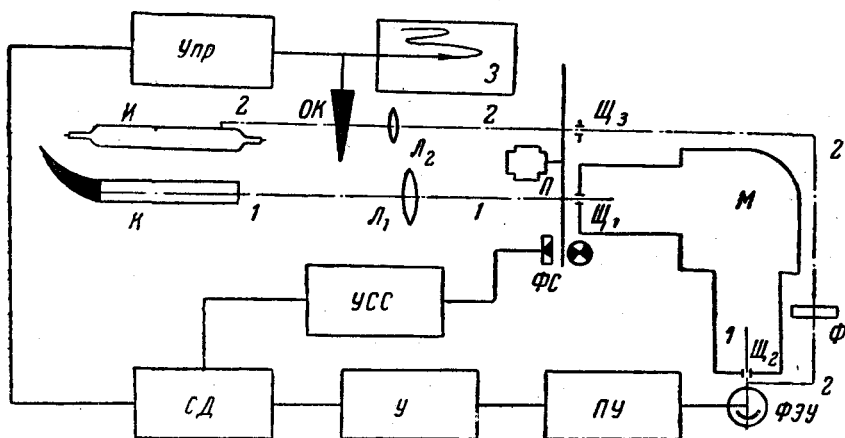


Рис. 133. Блок-схема двухлучевого прибора

эталон интенсивности, чтобы: 1) контролировать постоянство работы прибора и стабильность источников света и 2) иметь возможность сравнивать интенсивности различных линий спектра; эти операции увеличивают время, затрачиваемое на анализ. Вопрос об устранении указанных выше недостатков является весьма актуальным, так как ряд технических проблем может быть разрешен только при условии высокой стабильности прибора. В частности, при высокой стабильности прибора можно осуществлять непрерывный контроль в поточном производстве.

Двухлучевые системы свободны от перечисленных недостатков.

Двухлучевые фотоэлектрические приборы. Двухлучевые приборы регистрируют не просто интенсивность, а отношение интенсивностей линий комбинационного рассеяния к интенсивности света источника сравнения, выбранного надлежащим образом. На рис. 133 приведена блок-схема такой установки с одной лампой. Обычно для возбуждения спектров комбинационного рассеяния применяют несколько ламп. В данной схеме использована система оптического деления сигналов, полученных от рассеиваемого образца — измеряемый сигнал, и непосредственно от источника возбуждения спектра — сигнал сравнения. Свет, рассеянный исследуемым веществом (1,1... 1), находящимся в кювете (К), направляется с помощью конденсорной линзы (L_1) на входную щель ($Щ_1$) монохроматора (М). Перед щелью помещается диск модулятора (П). Свет пучка сравнения (2, 2... 2) непосредственно от источника возбуждения спектра (И) проходит через оптический клин (ОК) и направляется на щель ($Щ_3$). Линза (L_2) используется как кон-

денсорная линза для проектирования изображения источника (I) на (Π_3). Пучок сравнения модулируется в противофазе с основным пучком. Измеряемый пучок из выходной щели (Π_2) монохроматора направляется на фотоумножитель ФЭУ. Пучок сравнения, минуя монохроматор, попадает на тот же фотоумножитель. Возбуждающая линия в этом пучке выделяется фильтром (Φ). Полученный электрический сигнал усиливается предварительным усилителем ($ПУ$) и основным селективным усилителем ($У$), настроенным на частоту модуляции, и далее идет на синхронный детектор. Опорный сигнал для детектора берется с фотосопротивления (ΦC), освещаемого небольшой лампочкой накаливания, и усиливается усилителем синхронизирующего сигнала ($УСС$). Схема работает следующим образом. Если в основном пучке и пучке сравнения интенсивности света одинаковы, то электрический сигнал на нагрузке фотоумножителя не содержит временной составляющей и, следовательно, не пропускается селективным усилителем на синхронный детектор. Допустим теперь, что один из сигналов изменился. Тогда на нагрузке ФЭУ появляется переменная составляющая, которая усиливается и после синхронного детектора в той или иной полярности поступает на блок управления реверсивным двигателем ($Упр$). Реверсивный мотор начинает вращаться таким образом, что оптический клин ($ОК$), связанный с ним, меняет интенсивность пучка сравнения до выравнивания ее с интенсивностью измеряемого пучка. Перо записывающего устройства ($З$), связанное с оптическим клином, регистрирует в этом случае отношение интенсивности основного пучка к интенсивности пучка сравнения.

Как указывалось (стр. 214), оптический клин изготавливается так, что его пропускание пропорционально его перемещению от положения нулевого пропускания. В этом случае интенсивность I прошедшего через клин пучка пропорциональна его перемещению l и интенсивности света I_{cp} в пучке сравнения.

$$I = klI_{cp}.$$

Так как система уравнивает сигналы в обоих пучках, то

$$I_{раб} = I = klI_{cp}. \quad (13.1)$$

Перо самописца линейно связано с перемещением клина, поэтому на самописце записывается величина l , которая, как следует из (13.1), пропорциональна отношению интенсивности света рабочего пучка к интенсивности света канала сравнения:

$$l = K \frac{I}{I_{cp}} = K \frac{I_{раб}}{I_{cp}}. \quad (13.2)$$

Из изложенного видно, что в данных системах изменение напряжения на фотоумножителе, изменение интенсивностей ламп (или случайное выключение одной из них) не должны вызывать заметного изменения в записи спектра. Благодаря указанной стабильности эти системы расширяют возможность применения фотоэлектрических методов молекулярного спектрального анализа.

§ 62. ИСТОЧНИКИ ВОЗБУЖДЕНИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

При исследовании жидкости в качестве источников линейчатого спектра обычно используются ртутные лампы высокого давления. К ним относятся лампы типа ПРК-2, ПРК-5 и др. Основное достоинство этих ламп — большая яркость излучения. Лампа ПРК состоит из кварцевого

баллона с двумя электродами, наполненного небольшим количеством ртути и аргона. Питаются лампы переменным током через балластное сопротивление, дроссель или реостат.

При комнатной температуре давление паров ртути внутри лампы мало ($\sim 10^{-3}$ мм рт. ст.), поэтому только что возникший разряд занимает все внутреннее сечение баллона, плотность тока мала и яркость лампы незначительна. В этой начальной стадии зажигания напряжение на лампе составляет 20—30 в. Спектр лампы представлен узкими линиями ртути, нередко и посторонними линиями, принадлежащими аргону или материалу электродов; непрерывный фон очень слаб. Постепенно температура повышается; плотность паров ртути, напряжение на лампе и ее яркость возрастают, а сила тока падает. Характер разряда меняется — он стягивается к оси лампы в яркий шнур. При этом плотность тока возрастает, а более яркие спектральные линии значительно уширяются и становятся самообращенными. Возникает значительный непрерывный фон, свойственный разряду высокого давления. Посторонние линии, принадлежащие аргону и т. п., практически исчезают.

Необходимо отметить, что ртутные лампы не могут считаться вполне удовлетворительными источниками возбуждения спектров рассеяния. Присутствие значительного непрерывного фона мешает применению ламп ПРК для аналитических целей. На сильном фоне теряются слабые спектральные линии, а измерение интенсивности сильных линий становится менее точным. Поэтому, хотя увеличение интенсивности возбуждающей линии и желательно, его нецелесообразно получать ценой непропорционального усиления фона при увеличении силы тока лампы.

Как уже отмечалось, сила тока влияет и на ширину возбуждающих линий, что вызывает изменение отношения интенсивностей в максимуме узких и широких линий рассеяния; при количественном анализе, основанном на табличных данных, это недопустимо.

Применение подходящих светофильтров позволяет снизить сплошной фон в спектре рассеяния. Однако более кардинальным является относительное снижение интенсивности фона самой лампы. У лампы ПРК этого можно достигнуть, если искусственно поддерживать ее в пониженном режиме, не давая ей разгораться, например включая ее через большое сопротивление (лучше индуктивное), когда ток не превышает 1—1,5 а. Однако это приводит к уменьшению яркости лампы, поскольку плотность тока при этом заметно падает; в результате возрастает время экспонирования. Поэтому указанные приемы не всегда применимы при аналитических работах. Необходимо также отметить, что лампы ПРК являются мощными источниками ультрафиолетового излучения, что требует известной осторожности при работе с ними.

Принципиально более пригодными являются специальные лампы низкого давления. Значительная яркость этих ламп достигается за счет повышения плотности разрядного тока при низкой плотности паров ртути. Эти лампы характеризуются следующими данными. Они изготовлены из стекла, имеют жидкие (ртутные) электроды и иногда наполняются еще некоторым количеством гелия для облегчения их зажигания. Охлаждение электродов проточной водой позволяет регулировать плотность паров ртути. На рис. 134 приведено несколько типов ламп низкого давления. Линейная лампа ЛП питается постоянным током силой до 15 а при напряжении сети 120 в. Благодаря низкому давлению ртутных паров возбуждающая линия $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ в несколько раз уже, чем в лампах ПРК-2, что чрезвычайно важно для изучения комбинационного рассеяния. С точки зрения аналитических работ самое важное их преимущество — ничтожно малый фон, который в 100—200 раз меньше, чем у

ПРК-2 в паспортном режиме. Такой малый фон позволяет резко повысить чувствительность и точность анализа. Интенсивность возбуждающих линий лампы ЛПІ примерно в 3 раза меньше, чем ПРК-2, но этот недостаток частично компенсируется тем, что ЛПІ допускает работу без светофильтров или со сравнительно прозрачным жидкостным светофильтром.

Еще более совершенными в отношении полезного светового потока являются лампы низкого давления, представляющие собой несколько витков цилиндрической спирали. Для исследования комбинационного рассеяния света в газах применимы лишь ртутные лампы низкого давления. Для поддержания постоянства режима горения ртутных ламп они включаются через стабилизатор напряжения подходящей мощности, феррорезонансный или электронный.

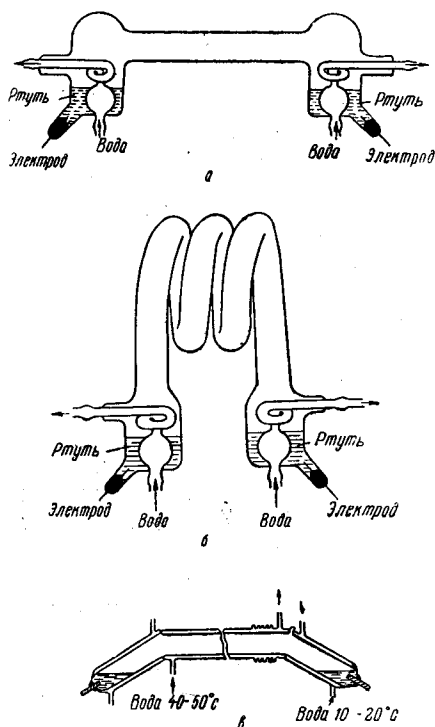


Рис. 134. а — Линейная лампа ЛПІ; б — спиральная лампа Л-ПІІ; в — лампа для исследования в газах

§ 63. ОСВЕТИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

Общее описание. Существует много разнообразных по конструкции осветителей, отличающихся по типу, числу и расположению осветительных ламп, и по назначению — для исследования газов, жидкостей и твердых тел и т. п. Остановимся кратко на описании наиболее распространенного однолампового эллиптического осветителя. Внутренняя зеркальная поверхность осветителя представляет собой эллиптический цилиндр, у которого вдоль одной фокальной оси помещается источник света, вдоль другой — сосуд с исследуемой жидкостью. В любом сечении, перпендикулярном фокальным осям, по свойству эллип-

са всякий луч, выходящий из одного фокуса, отразившись, проходит через второй фокус (рис. 135,а). Таким образом, свет лампы должен был бы сильно концентрироваться по оси рассеивающего сосуда. Практически, однако, резкая фокусировка не достигается. Прежде всего лампа дает лучи не только в плоскостях, перпендикулярных к фокальным осям. Светящийся столб лампы, равно как и столб рассеивающего вещества, имеет конечную толщину и при монтаже оказывается не совсем точно на оси эллиптического цилиндра; световые лучи, прежде чем попасть в толщу вещества, преломляются на ряде поверхностей — на баллоне лампы, тепловом и спектральном фильтрах и, наконец, на поверхности сосуда с веществом. Кроме того, поверхность осветителя не является идеальным эллиптическим цилиндром. Совокупность этих причин приводит к тому, что вершина светового пучка «размазывается» вдоль некоторой области вблизи оси рассеивающего сосуда. Если исследовать распределение освещенности вдоль диаметра рассеивающего сосуда, то оказывается, что небольшая область вблизи центра освещена более или менее равно-

мерно. Затем, по мере удаления от центра, освещенность падает. Указанное обстоятельство является весьма существенным при работе с высокими щелями, если последние должны быть освещены равномерно. С этой точки зрения наиболее однородное освещение образца имеет место при диффузном освещении. Для этой цели обычно применяют многоламповые цилиндрические осветители, покрытые с внутренней стороны окисью магния. Лампы располагаются внутри осветителя симметрично.

Охлаждение осветителя. Фильтры. На включенной ртутной лампе выделяется мощность в несколько сотен ватт главным образом в виде тепла, которое частично уносится водой, протекающей через полый кожух осветителя; но зеркальный эллиптический цилиндр концентрирует на второй его оси тепловую энергию наряду со световой. Так, при отсутствии кюветы водяного

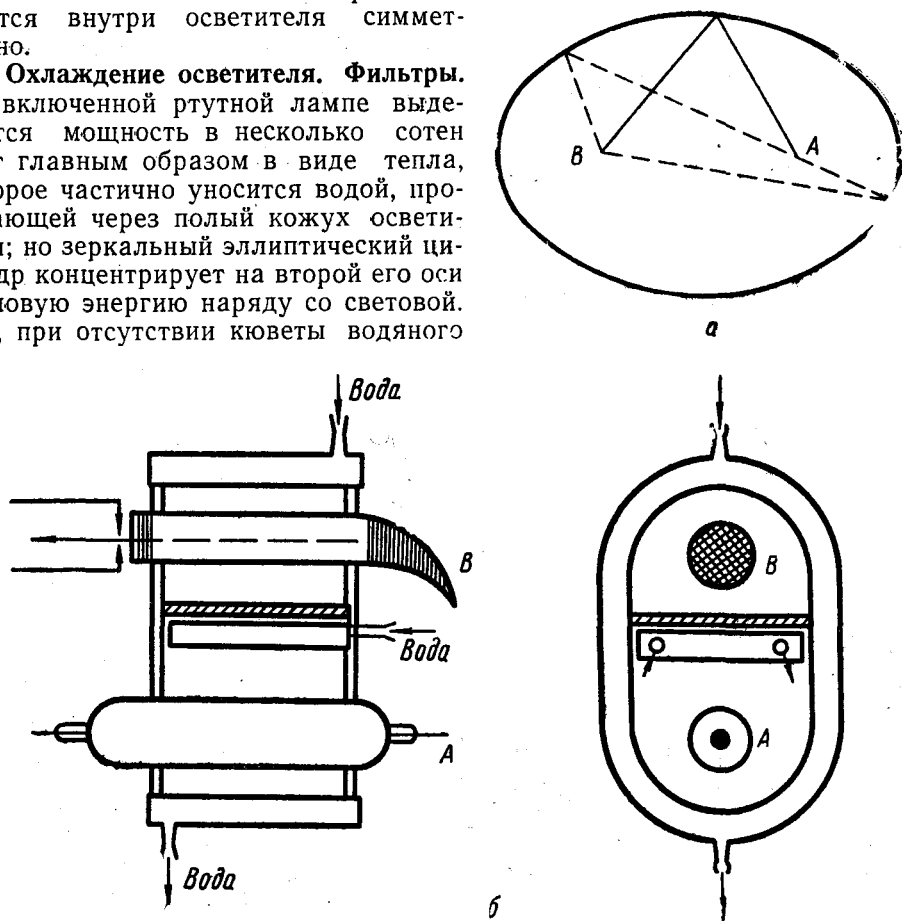


Рис. 135. а — Принцип действия осветителя с эллиптическим зеркалом; б — одноламповый осветитель

охлаждения вата или бумага, помещенные на место сосуда с пробой, начинают сразу тлеть. Кювета с проточной водой является тепловым фильтром, предохраняющим сосуд с пробой от нагрева (рис. 135,б). Нельзя подавать воду в кюветы непосредственно от водопровода, во-первых, из-за колебания напора воды; во-вторых, потому, что при этом осаждаются окислы, быстро покрывающие стенки кюветы желтым налетом. Водопроводную воду пускают сначала в бак или склянку, находящуюся на высоте 1,5—2 м над осветителем, где из воды выделяются воздушные пузыри и оседает часть окислов, после чего она поступает в кювету под постоянным напором. Для более полного осаждения окислов железа рекомендуется предварительно пропускать воду через трубку со стеклянной ватой.

Светофильтры. Выделение тех или иных ртутных линий производится при помощи светофильтров, помещаемых между лампой и рассеивающим сосудом. Это сильно упрощает расшифровку полученного спектра. Кроме того, светофильтр обычно несколько снижает сплошной фон лампы. Следует иметь в виду, что светофильтры также заметно (в 2—4 раза) ослабляют интенсивность выделенной ртутной линии. Иногда для ослабления фона прибегают к специальным дополнительным светофильтрам, но их применение еще больше ослабляет интенсивность возбуждающего света и ведет к значительному увеличению времени экспозиции.

При работе с синей линией $\lambda = 4358\text{\AA}$ выгоднее пользоваться вместо соответствующего стеклянного фильтра жидким фильтром из насыщенного раствора нитрита натрия (NaNO_2). Такой фильтр сильно поглощает все излучения короче $\lambda = 4358\text{\AA}$. Слой насыщенного раствора толщиной в 10 мм поглощает излучение $\lambda = 4358\text{\AA}$ примерно вдвое меньше, чем стандартный фильтр из стекла. Соответственно сокращается и время экспозиции. Преимущество стеклянного фильтра по сравнению с жидким состоит в том, что первый заметно ослабляет фон начиная от $\Delta\nu \approx 700\text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 4500\text{\AA}$) и далее в сторону длинных волн.

§ 64. СОСУДЫ ДЛЯ ЖИДКИХ ОБРАЗЦОВ

Ранее уже отмечалось, что интенсивность рассеянного света чрезвычайно слаба по сравнению с интенсивностью возбуждающего излучения. Вследствие этого необходимо принимать меры против попадания в спектрограф постороннего излучения, помимо света, рассеянного веществом, в частности против излучения ртутной лампы. Источником паразитного излучения может быть и сосуд, в котором заключен исследуемый образец. Поэтому к рабочему сосуду предъявляются следующие требования.

1. Рабочая часть должна быть изготовлена из стекла без царапин, пузырьков и не должна иметь спаев.

2. Во избежание отражения света лампы в спектрограф задняя сторона рабочей части должна иметь форму изогнутого рога (см. рис. 130, 136). Изогнутая часть закрашивается черным лаком. Изгиб не должен быть очень крутым. Роль такого рога понятна: лучи света, отраженные от стенок сосуда, после многократного отражения почти полностью поглощаются в его зачерненной изогнутой поверхности. Вперед, в направлении плоского окошка, вернется лишь ничтожная доля света, рассеянного стенками сосуда. Таким образом, рассеяние света в исследуемом веществе будет наблюдаться на практически черном фоне.

3. Особые требования предъявляются к окошку сосуда, которое является одной из оптических деталей на пути рассеянного света. Оно должно быть однородным, его поверхность — плоской и не иметь царапин и трещин. Не допускается заметных перекосов окошка относительно оси сосуда.

Качество наружной поверхности окошка проверяют, рассматривая отраженные от него при очень косом падении прямые линии (например, переплеты окна). Если поверхность вогнутая или выпуклая, отраженные линии будут кривыми.

Значительного уменьшения количества паразитного света можно достигнуть путем соответствующего расположения осветителя и конденсорной линзы относительно щели спектрографа.

На рис. 136 приведены наиболее часто применяемые формы сосудов для качественного и количественного молекулярных анализов. Сосуды

рассчитаны на объем жидкости 7—10 мл. Линейная часть сосуда около 100 мм. Внутренний диаметр 6—8 мм. Первый сосуд, изображенный на рис. 136,а, обычно применяют для чистых эталонных веществ, второй (136,б) — для исследуемых фракций. При выполнении количественных анализов и проба и эталонное вещество должны находиться в сосудах,

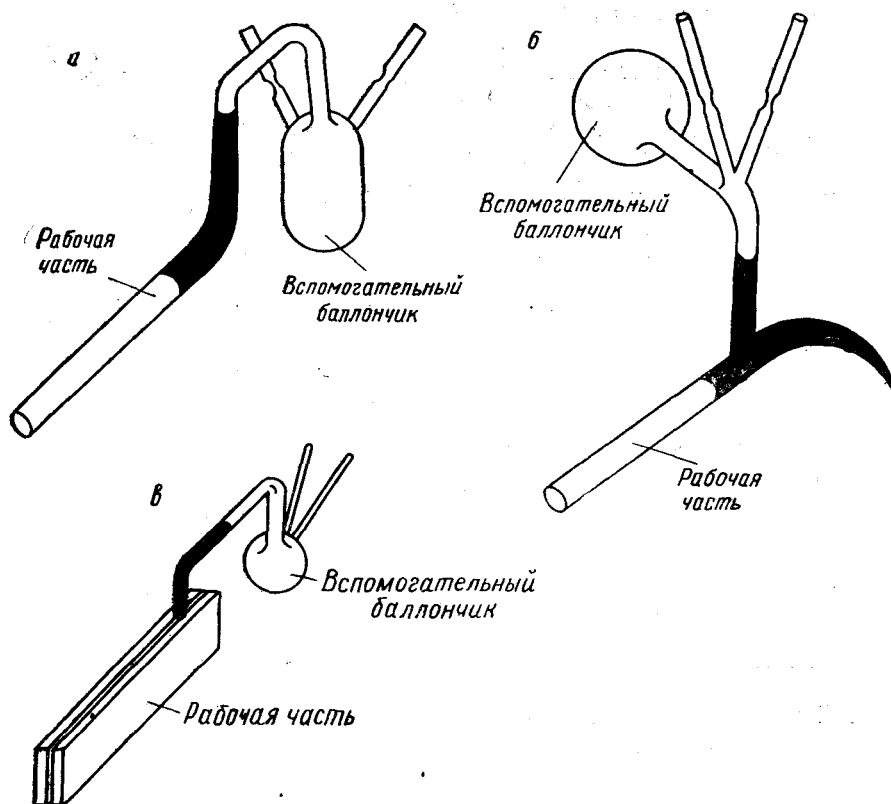


Рис. 136. а — Кювета для эталона; б — кювета для пробы; в — кювета для исследования малых количеств вещества

имеющих одинаковую рабочую длину и, по возможности, близкие диаметры.

В ряде случаев при исследовании спектров комбинационного рассеяния возникают затруднения, связанные с малым количеством исследуемого вещества, например при изучении дейтерированных веществ. В литературе описан ряд конструкций рассеивающих сосудов объемом в несколько десятых кубического сантиметра. Наряду с цилиндрическими кюветами применяются и плоские кюветы из плавленного кварца (рис. 136,в). При работе с малым количеством вещества для увеличения светового потока рассеянного света обычно используется многократное отражение внутри кюветы (см. § 65).

§ 65. УСЛОВИЯ ОСВЕЩЕНИЯ ЩЕЛИ СПЕКТРОГРАФА

Общие указания. Расчеты показывают, что оптимальные условия освещения щели спектрографа объемным источником при заданных размерах рассеивающего сосуда осуществляются, когда с помощью конден-

сорной линзы передняя (или задняя) стенка сосуда отображается на объектив коллиматора, а задняя (или передняя) стенка — на щель спектрографа. В этом случае все точки щели участвуют в заполнении коллиматора и в спектрограф не попадает свет от стенок сосуда. Рис. 137 поясняет ход лучей для данного случая.

На конденсорную линзу (K) диаметра a попадают крайние лучи ($1-3$) и ($1-4$) от точки (1) и ($2-3$) и ($2-4$) от точки (2) рассеивающего столба. Направления этих лучей ограничены размерами диафрагмы ($3-4$), диаметр которой меньше внутреннего диаметра d сосуда и диаметра a конденсора. Точки (1) и (2) расположены не у самой стенки сосуда, а на некотором расстоянии от нее. Лучи ($1-3$) и ($1-4$), преломленные конденсорной линзой, пересекаются в крайней точке ($1'$) щели так же, как лучи ($2-3$) и ($2-4$) в другой крайней точке ($2'$).

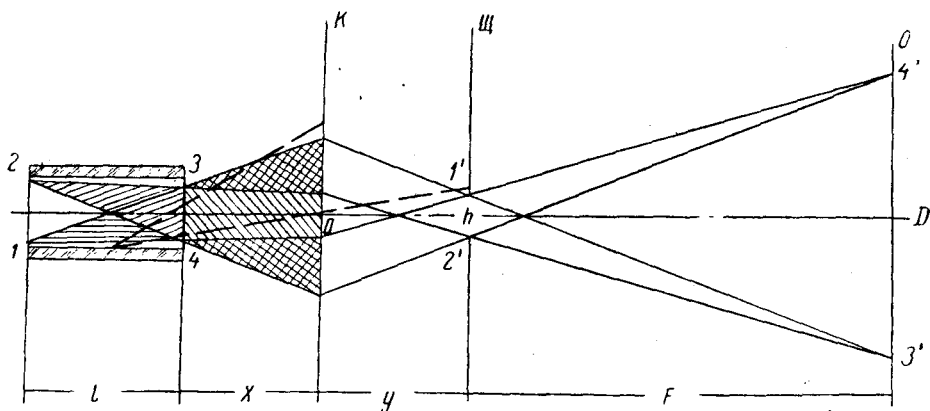


Рис. 137. Освещение щели спектрографа объемным источником света

ке ($2'$). С другой стороны, лучи, прошедшие через точки (3) и (4), преломившись в конденсоре и пройдя щель, пересекаются в крайних точках ($3'$) и ($4'$) объектива (O) коллиматора. Всякие же лучи, вышедшие из любой точки стенок сосуда (показаны пунктиром), либо не должны попадать на конденсор, либо же, преломившись в нем, не должны попасть на открытую часть ($1'-2'$) щели.

Расчет показывает, и это видно из построения, что при такой оптимальной юстировке задний срез ($1-2$) освещенного столба отображен (в уменьшенном виде) на щель и определяет ее освещенную высоту ($1'-2'$). Передний срез ($3-4$) отображен (в увеличенном виде) на коллиматорный объект, заполненный светом от каждой точки щели.

При работе с малым количеством вещества для заполнения коллиматора спектрографа используют рассеянный свет, претерпевший полное внутреннее отражение на границе стекло — жидкость. Однако данный метод освещения не всегда возможен, так как требует, чтобы показатель преломления стенок сосуда был меньше показателя преломления исследуемой жидкости. Этот метод с многократным отражением целесообразно использовать при фотоэлектрической регистрации спектров.

Фотографическая регистрация спектров. При освещении щели спектрографа объемным источником света (рассеивающий сосуд) величина светового потока, проходящего через щель, как известно из расчетов геометрической оптики, равна

$$\Phi = \frac{I}{n^2} \Omega sh, \quad (13.3)$$

где I — величина потока изотропного излучения от единицы объема в единицу телесного угла, n — показатель преломления исследуемого вещества, l — длина рассеивающего сосуда, Ω — телесный угол коллиматора, s — ширина щели, h — ее высота. При фотографическом методе исследования спектров большое значение имеет однородность освещения щели, так как от величины однородно освещенной части спектра зависит точность измерения интенсивности линий. Для того чтобы рассеивающий сосуд цилиндрической формы обеспечивал на пластинке равномерно освещенный спектр высотой h и при этом заполнял коллиматор используемого спектрографа, необходимо, чтобы диаметр сосуда был не менее

$$d = \sqrt{hlD_k/f_{\text{кам}}n}. \quad (13.4)$$

При выборе этого соотношения используются условия освещения щели спектрографа, приведенные на рис. 137. Минимальный объем такого сосуда будет равен

$$V_{\text{мин}} = \frac{\pi h l^2 D_k}{4n f_{\text{кам}}}, \quad (13.5)$$

где D_k — диаметр объектива коллиматора, $f_{\text{кам}}$ — фокусное расстояние камеры. Как видно из формулы (13.5), минимальный объем сосуда зависит от используемой высоты равномерно освещенной части щели спектрографа; следовательно, уменьшая высоту спектра, можно уменьшить и необходимый объем рассеивающего сосуда. Заметим, что при фотографическом методе исследования высота спектра на пластинке не должна быть меньше 0,7 мм, так как в противном случае возможно увеличение экспериментальных ошибок, связанных с неоднородностью зерна пластинок, неравномерностью проявления и др. Это обстоятельство необходимо учитывать при расчете, применяя тот или иной спектральный аппарат. В ряде случаев при заданных размерах рассеивающего сосуда для эффективного использования объемного источника практически невозможно ограничиться одной конденсорной линзой. Тогда используется телескопическая система из двух линз с соответствующими фокусными расстояниями.

Фотоэлектрическая регистрация спектров. При фотоэлектрической регистрации спектров требования к освещению щели спектрографа существенно изменяются. Фотоумножитель регистрирует весь световой поток, прошедший через спектрограф. Из формулы (13.3) следует, что световой поток тем больше, чем больше высота щели спектрографа. При этом однородность освещения щели спектрографа не имеет существенного значения. Таким образом, при фотоэлектрической регистрации необходимо с помощью рассеивающего сосуда осветить щель с максимально возможной высотой. Однако, как видно из формулы (13.5), пропорционально увеличению высоты щели будет увеличиваться и необходимый объем рассеивающего сосуда. Если вещества мало, для увеличения светосилы системы целесообразно использовать полное внутреннее отражение на границе стекло — жидкость. Для полного внутреннего отражения рассеянного света на границе стенка сосуда — жидкость необходимо, чтобы показатель преломления исследуемой жидкости был больше показателя преломления стенок сосуда.

Можно показать, что использование полного внутреннего отражения равносильно эффективному увеличению поперечных размеров заднего отверстия рассеивающего сосуда. Действительно, рассмотрим горизонтальное сечение плоского рассеивающего сосуда (рис. 138). Если свет, рассеянный жидкостью и отраженный от стенок рассеивающего

сосуда, не попадает в спектрограф, то мы заполняем коллиматор с помощью рассеянного света в световом конусе с углом раскрытия α , величина которого определяется формулой

$$\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} = \frac{d}{l}, \quad (13.6)$$

где d — толщина сосуда, l — его длина. Напротив, если рассеянный свет, претерпевший полное внутреннее отражение на границе стекло — жидкость, также принимает участие в заполнении коллиматора, то угол раскрытия светового конуса значительно возрастает и будет зависеть от показателя преломления стекла и исследуемой жидкости. Увеличение угла раскрытия светового конуса равносильно тому, что вместо слоя жидкости ld теперь эффективно рассеивает свет слой жидкости, ограниченный на рис. 138 штриховой линией. Исходя из этого, эффективный размер задней стенки сосуда вычисляется по формуле

$$d' = 2l \operatorname{ctg} \psi - d = 2l \sqrt{(n_{\text{ж}}/n_{\text{к}})^2 - 1} - d. \quad (13.7)$$

При работе с плоским рассеивающим сосудом с многократным отражением конденсорная система должна быть рассчитана таким образом, чтобы переднее отверстие сосуда отображалось на щель спектрографа, а эффективная задняя стенка сосуда — на объектив коллиматора. Но, как видно из формулы (13.7), эффективная величина заднего отвер-

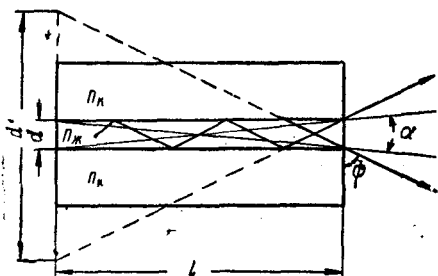


Рис. 138. Использование полного внутреннего отражения в кювете для увеличения потока рассеянного света

стия сосуда зависит от показателя преломления исследуемой жидкости, так что может оказаться необходимым иметь различные системы для различных исследуемых жидкостей. При работе с несколькими жидкостями, обладающими различными показателями преломления, оптическую систему следует рассчитывать для вещества с наименьшим показателем преломления. При этом для остальных веществ будут использоваться такие же апертуры рассеянного света.

Необходимые условия освещения щели спектрографа при использовании сосуда с многократным отражением иногда бывает удобнее осуществить с помощью двухлинзовой конденсорной системы.

При количественных измерениях, когда отдельно измеряются эталонное вещество и фракция, условия съемки для них должны быть строго одинаковы. Несоблюдение указанных условий в большой степени сказывается на фотоэлектрических измерениях.

§ 66. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИЗМЕРЕНИИ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Необходимой предпосылкой как качественного, так и количественного анализа является знание спектров индивидуальных соединений. При качественном спектральном анализе необходимы точные значения частот линий этих спектров и ориентировочные сведения об их относительной интенсивности. По совокупности этих признаков идентифицируют молекулы рассеивающего вещества.

При количественном анализе, зная интенсивность какой-либо линии в спектре чистого вещества и измерив ее интенсивность в смеси, можно найти содержание в смеси компонента, которому принадлежит данная линия. Интенсивности линий являются важным аналитическим признаком также и при качественном анализе в тех случаях, когда имеется сомнение в принадлежности некоторой линии тому или другому веществу.

Молекулярный анализ по спектрам комбинационного рассеяния света во многом аналогичен эмиссионному спектральному анализу, основанному на изучении спектров испускания атомов. В принципе он даже проще, так как сложный вопрос о влиянии условий возбуждения на интенсивности спектральных линий, составляющий одну из главных трудностей при проведении эмиссионного спектрального анализа, здесь не встает, ибо интенсивности линий комбинационного рассеяния определяются в первую очередь структурой рассеивающих молекул. Правда, на интенсивность линий влияют геометрические и светотехнические параметры установки. Однако условия опыта могут быть выбраны и стандартизированы так, чтобы эти влияния были исключены. Точно так же зависимость интенсивности спектральных линий от концентрации в спектрах комбинационного рассеяния, как правило, проще, чем в спектрах испускания; при отсутствии значительных межмолекулярных взаимодействий интенсивность линий комбинационного рассеяния каждого компонента смеси I пропорциональна его концентрации C . $I = I_{100}C$, где I_{100} — интенсивность чистого (сто процентного) вещества. Трудности анализа по спектрам комбинационного рассеяния связаны со слабой интенсивностью линий, которые часто маскируются сплошным фоном. Это значительно снижает точность и чувствительность этого метода анализа по сравнению с эмиссионным анализом. Основная же трудность состоит в огромном многообразии анализируемых соединений. Это многообразие, а также трудность и дороговизна синтеза и очистки большинства индивидуальных веществ делают совершенно неперспективными методы анализа, в которых в качестве сравнения или для составления калибровочных смесей применяются индивидуальные вещества. Громадное большинство индивидуальных веществ, встречающихся в анализируемых смесях, доступны только весьма ограниченному числу наиболее крупных лабораторий, да и то в очень небольших количествах; некоторые же из них вообще уникальны. Поэтому в высшей степени актуальна задача разработки методов анализа, основанных на использовании табличных данных, которые и получаются с помощью этих дорогостоящих и редких индивидуальных веществ.

В связи с этим представляется необходимым иметь полные и достаточно точные характеристики спектров комбинационного рассеяния возможно большего числа индивидуальных соединений. Рассмотрим параметры линий комбинационного рассеяния, знание которых необходимо для правильного использования табличных данных с аналитическими целями.

В большинстве случаев при исследовании спектров комбинационного рассеяния ограничиваются измерением только одного параметра — частот линий комбинационного рассеяния. Измерение частот сравнительно несложно и при некоторых мерах предосторожности дает достаточно точные и надежные результаты. Значительно более сложную задачу представляет собой измерение интенсивностей, знание которых необходимо для количественного молекулярного анализа. В большинстве работ по комбинационному рассеянию света интенсивности вообще не измерялись, а только оценивались грубо в условной шкале. Но даже

и в тех случаях, когда интенсивности измеряются, степень достоверности приводимых данных остается, как правило, весьма сомнительной. Это связано с тем, что на интенсивности линий комбинационного рассеяния сильно влияют многочисленные факторы, определяемые условиями опыта. Только при учете всех этих факторов получаемые величины интенсивностей имеют вполне определенный характер и соотношение интенсивностей различных линий может быть правильно воспроизведено.

Измерение интенсивностей линий комбинационного рассеяния света при фотографической регистрации спектров требует, конечно, применения методов фотографической фотометрии с использованием марок интенсивностей. При этом должен учитываться сплошной фон, на котором находятся линии комбинационного рассеяния. Фон сильно изменяется в зависимости от чистоты исследуемого образца и условий опыта. При любых условиях измерений недостаточно тщательный учет фона сильно сказывается на воспроизводимости результатов. Аналогичные трудности возникают и при фотоэлектрической регистрации спектров, причем в этом случае устранение или учет флуктуаций фона (шумов), обусловленных особенностями регистрирующего устройства, может оказаться более сложной задачей, чем учет собственного фона фотопластинки. Наконец, условия измерений интенсивностей должны обеспечивать исключение ошибок, которые могут возникнуть вследствие различной степени деполяризации изучаемых линий комбинационного рассеяния.

§ 67. ИЗМЕРЕНИЕ ЧАСТОТ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Частота линий рассеяния вычисляется обычно путем интерполяции по измеренным линейным расстояниям данной линии от линий, частоты которых известны. Для этого надо знать, как зависит линейное расстояние между линиями от их частоты, т. е. линейную дисперсию спектрографа. В призменном спектрографе линейная дисперсия довольно сложна и может быть представлена формулой Гартмана, которая для не слишком больших участков спектра имеет следующий вид:

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{c}{l - l_0}, \quad (13.8)$$

где λ — длина волны измеряемой линии, l — соответствующий ей отсчет по компаратору, λ_0 , c и l_0 — три постоянные, подбираемые по трем известным линиям.

Однако когда опорные линии расположены достаточно близко друг к другу, можно считать, что расстояния между линиями в шкале частот пропорциональны линейным расстояниям. Вычисление путем линейной интерполяции несравненно легче и быстрее, чем по формуле Гартмана.

Наиболее быстро и надежно частоты линий рассеяния вычисляются путем линейной интерполяции по спектру железа. Поэтому следует снимать спектр железа рядом с каждым спектром пробы, предназначенным для качественного анализа. Спектр железа должен быть расположен на снимке вплотную к спектру рассеяния, причем оба спектра снимаются без перемещения кассеты. Для этой цели пользуются косым (или ступенчатым) вырезом диафрагмы, находящейся перед щелью спектрографа. Перемещая диафрагму с вырезом, можно открывать те или иные участки щели. При работе с косым вырезом или аналогичной ему гарт-

мановской диафрагмой нельзя не учитывать искривление спектральных линий. Это явление особенно заметно в многопризмном спектрографе.

Применяя спектр железной дуги в качестве спектра сравнения, следует позаботиться о том, чтобы ошибки определения положения линий рассеяния были минимальными. В первую очередь, очевидно, спектр железа не должен быть смещен относительно спектра рассеяния. Для этого, как указано выше, спектры снимаются с помощью специальной диафрагмы, и, кроме того, железная дуга, так же как и ось рассеивающего сосуда, должна быть строго на оптической оси спектрографа. Во-вторых, для точного измерения положения линий железа они должны быть резкими и не слишком слабыми. Это получается при достаточно узкой щели и умеренной экспозиции.

Для измерения положения линий служат компаратор, измерительный микроскоп или другой аналогичный прибор.

Перекрестье окуляра и спектр должны быть видны резко. При относительных перемещениях пластинки и визирного микроскопа не должна меняться резкость спектра; кроме того, спектр не должен уходить вверх или вниз относительно вершины перекрестья. Если вертикальная нить перекрестья наведена на линию, то при перемещении глаза вправо и влево относительно окуляра нить не должна перемещаться относительно линии. Вертикальная нить наводится на те края линий рассеяния и линий железа, которые прилегают друг к другу. Противоположные края могут отходить от нити вследствие кривизны спектральных линий.

При работе с компаратором рекомендуется применять не очень большое увеличение визирного микроскопа (7—10-кратное), с тем чтобы зернистость пластинки не мешала измерениям и не пропадали слабые линии. Во избежание мертвого хода винта при наводке на линию следует вращать барабан в одну сторону. Следует наводить перекрестье окуляра на каждую линию 2—3 раза и каждый раз делать отсчеты, но еще лучше промерить весь требуемый участок спектра и затем повторить все измерения.

Получив на компараторе отсчеты положения некоторой линии комбинационного рассеяния l и отсчеты положения двух ближайших к ней линий — реперов железа, l_i и l_k , отстоящих от возбуждающей линии по шкале частот соответственно на $\Delta\nu_i$ и $\Delta\nu_k$, находят разность частот данных линий железа δ_{ik} . После этого частота данной линии комбинационного рассеяния $\Delta\nu$ рассчитывается по формуле

$$\Delta\nu = \Delta\nu_i + \frac{\delta_{ik}}{l_k - l_i} (l - l_i). \quad (13.9)$$

Одновременно с измерением положения линий рассеяния желательно производить визуальную оценку интенсивности в 10-балльной шкале, принимая за 10 наиболее интенсивную линию. Для характеристики линий рекомендуется также ввести следующие обозначения: ш — широкая, р — резкая, ф — линия расположения на фоне значительной яркости, дв — линия кажется двойной, хотя отдельные ее компоненты трудно измерить.

Может представиться случай, когда применение спектра железа почему-либо невозможно. Тогда можно вычислить частоты линий по интерполяционной формуле Гартмана.

В конце книги, в приложении, приведена фотография спектра железа, полученная при помощи спектрографа ИСП-51 с указанием линий реперов; там же, в таблице I, указаны частоты этих линий. В послед-

них двух колонках даны значения $\Delta\nu$, от возбуждающих ртутных линий 4358 и 4047 Å. Там же приведены фотография спектра ртути и таблица II с длинами волн и частотами некоторых линий ртутного спектра.

§ 68. ИЗМЕРЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В ИХ МАКСИМУМЕ

При определении интенсивности линий комбинационного рассеяния большое значение имеет их ширина, которая у различных линий варьирует в довольно широких пределах. В связи с этим встает вопрос, какая именно измеряемая величина должна быть выбрана для характеристики интенсивности линий. Для этой цели могут служить интенсивность в максимуме линии I_0 и интегральная интенсивность I_∞ , мерой которой является площадь, ограниченная контуром линии. В зависимости от условий опыта можно при измерениях получить либо одну, либо другую величину. Наконец, можно получить некоторую промежуточную величину между I_0 и I_∞ , которая не имеет простого физического смысла и не может служить для однозначной характеристики линии, но которая тем не менее может быть использована практически при анализах. Проблема усложняется тем, что измеряемая величина интенсивности зависит от параметров спектральной установки и возбуждающего источника света, причем эта зависимость имеет разный характер при различной ширине линий. Все сказанное имеет силу как при фотографической, так и при фотоэлектрической регистрации спектров.

Измерение интенсивностей в максимуме линий имеет то преимущество, что в этом случае может быть использована максимальная разрешающая способность спектрального прибора. Однако в этих измерениях нужно считаться с возможным влиянием на получаемые результаты параметров спектральной установки и возбуждающего источника света.

Пусть $A(x)$ есть аппаратная функция. Если известная форма линии может быть представлена функцией $\varphi(x)$, то распределение интенсивности, даваемое спектрографом в фокальной плоскости камеры (при фотографической регистрации спектров) или в плоскости щели выходного коллиматора (при фотоэлектрической регистрации спектров), будет:

$$F(\xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x) \cdot A(x - \xi) dx. \quad (13.10)$$

Интенсивность в максимуме этого распределения может быть получена из выражения (13.10), если положить в нем $\xi=0$:

$$I_0 = F(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x) A(x) dx. \quad (13.11)$$

Таким образом, интенсивность в максимуме линии I_0 зависит довольно сложным образом и от аппаратной функции $A(x)$, и от формы линии $\varphi(x)$. Дополнительную трудность создает то обстоятельство, что вид аппаратной функции $A(x)$ определяется не только параметрами самого спектрографа, но и способом освещения щели: он изменяется при изменении степени когерентности света, падающего на щель.

Сравнительно простой вид имеет аппаратная функция $A(x)$ для предельных случаев, когда щель спектрографа освещена вполне когерентным или некогерентным светом. В промежуточных условиях освещения аппаратная функция имеет весьма сложный вид. Практически при освещении щели спектрографа с использованием конденсорной линзы, как

это обычно делается при исследовании спектров комбинационного рассеяния, свет, падающий на щель, можно считать вполне некогерентным.

При регистрации спектра комбинационного рассеяния необходимо иметь в виду, что его линии имеют, как правило, значительную ширину. Поэтому открывается возможность применения довольно широкой щели спектрографа, так как это позволяет в некоторых пределах повысить освещенность спектра, практически не снижая разрешающей способности прибора. Таким образом, при исследовании спектров комбинационного рассеяния ширина щели всегда во много раз превосходит нормальную ширину щели для данного спектрального аппарата.

При правильном выборе ширины щели спектрографа интенсивность в максимуме линии оказывается пропорциональной ширине щели, как это имеет место для интенсивности непрерывного спектра (рис. 139). Согласно этому ширина щели спектрографа должна быть значительно больше ширины щели, нормальной для данного спектрографа, и в то же время не должна превышать того предела, при котором интенсивность в максимуме линий остается еще пропорциональной ширине щели. Ширина щели, удовлетворяющая одновременно обоим условиям, может быть легко определена экспериментально для данной установки измерением интенсивности линий при разной ширине щели. Если произвести такие измерения для наиболее узких линий комбинационного рассеяния, то можно найти предельную ширину щели, при которой еще соблюдается пропорциональность между интенсивностью в максимуме и шириной щели. Поскольку выбор ширины щели сделан по наиболее узким линиям, он заведомо правилен для более широких линий. При таком выборе ширины щелей относительная интенсивность комбинационных линий, очевидно, не будет зависеть от параметров спектральной установки. Данная ширина щели является одновременно наиболее выгодной с той точки зрения, что при ней достигается наибольшая интенсивность даже самых узких линий без относительного повышения интенсивности фона.

Осуществление сформулированных выше условий съемки практически не представляет труда. Например, для спектрографа ИСП-51 при работе с лампой ПРК оптимальная ширина щели приблизительно равна 0,04 мм, что примерно в 8 раз превышает нормальную ширину щели s_0 для этого спектрографа.

При измерении интенсивностей в максимуме линий необходимо считаться также с тем обстоятельством, что относительная интенсивность линий комбинационного рассеяния, имеющих разную собственную ширину, зависит от ширины и формы возбуждающей линии (под собственной шириной подразумевается такая ширина линии комбинационного рассеяния, которую она имеет при бесконечно узкой возбуждающей линии). Переход от одного источника света к другому, а также вариации режима работы ламп приводят к изменению ширины и формы возбуждающей линии, а это в свою очередь может привести к изменению относительных интенсивностей линий комбинационного рассеяния, обладающих различной собственной шириной.

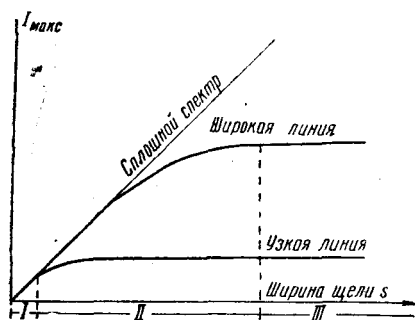


Рис. 139. Изменение интенсивности в максимуме линии I_{\max} в зависимости от ширины щели s спектрографа (области I, II, III будут пояснены в § 85)

Поскольку влияние параметров возбуждающей линии на интенсивность комбинационных линий должно, очевидно, проявляться тем сильнее, чем больше ширина возбуждающей линии, то казалось бы целесообразным вести работу при пониженном режиме работы лампы. При этом уменьшилось бы также влияние сплошного фона лампы. Однако, как уже указывалось, приходится считаться с тем обстоятельством, что при переходе от нормального режима к пониженному резко падает интенсивность возбуждающей линии.

Наиболее радикальным разрешением трудностей, обусловленных шириной возбуждающей линии (и сплошным фоном лампы), являлся бы переход к лампам низкого давления. При отсутствии подобных источников света можно пользоваться лампами высокого давления ПРК; при этом необходимо принять меры, чтобы по возможности уменьшить влияние колебаний параметров возбуждающей линии на результаты измерения интенсивности комбинационных линий.

Опыт показывает, что относительная интенсивность узких и широких линий комбинационного рассеяния заметно зависит от режима работы ламп ПРК. Особенно резко изменяется интенсивность при переходе от пониженного к нормальному режиму работы лампы. Однако, после того как нормальный режим горения установился, дальнейшее изменение тока, питающего лампу, сравнительно мало влияет на соотношение интенсивностей узких и широких линий комбинационного рассеяния. Все эти обстоятельства необходимо иметь в виду для получения воспроизводимых значений интенсивностей в максимуме линий комбинационного рассеяния. Получаемые в этих условиях интенсивности в максимуме линий комбинационного рассеяния являются однозначной характеристикой этих линий и могут служить для количественного молекулярного анализа по табличным данным. Благодаря тому что при использовании интенсивностей в максимуме линий достигается наибольшая разрешающая способность, именно эти величины удобнее всего применять в практике молекулярного анализа, по крайней мере при фотографической регистрации спектров комбинационного рассеяния.

При фотоэлектрическом методе регистрации спектров комбинационного рассеяния измерение интенсивностей в максимуме линий значительно усложнено тем, что для подобных измерений нужно применять очень узкие щели монохроматора, а это приводит к сильному падению точности и чувствительности фотоэлектрического метода. С другой стороны, измерение интегральных интенсивностей, обеспечивая достаточную величину светового потока, падающего на фотоумножитель, требует применения широкой выходной щели. Вследствие этого значительно снижается разрешающая способность прибора, о чем уже упоминалось выше.

При практическом применении фотоэлектрического метода к анализу смесей ширина выходной щели монохроматора может быть взята меньше той ширины, которая необходима для измерения интегральных интенсивностей. В этих условиях получаются, конечно, не интегральные интенсивности линий и не интенсивности в максимуме, а некоторые промежуточные значения, которые можно назвать «аналитическими» интенсивностями; разрешающая способность при этом соответственно повышается по сравнению с методом измерения интегральных интенсивностей. «Аналитические» интенсивности не дают какой-либо однозначной характеристики линий, так как зависят от ширины щели и других параметров спектральной установки. Однако это не исключает возможности их применения в практике количественного молекулярного анализа.

При определении интенсивностей линий в общем случае должно учитываться влияние показателя преломления исследуемой жидкости. Однако на практике, когда исследуются жидкости с близкими показателями преломления, этим влиянием можно пренебречь (см. §71).

§ 69. ИЗМЕРЕНИЕ КОНТУРА ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Знание контура линий комбинационного рассеяния представляет определенный научный интерес, а также необходимо для спектрального молекулярного анализа. Так, данные о ширине и форме контура комбинационных линий дают информацию о характере движения молекул в различных агрегатных состояниях веществ; в частности, они позволяют определить время τ хаотической переориентации молекул в жидкости. Исследование зависимости ширины линий вращательного спектра в газовой фазе от давления позволяет определить эффективные поперечники соударений молекулы и т. д.

При молекулярном спектральном анализе ширину линий необходимо знать для правильного измерения интенсивности в максимуме линий, о чем говорилось выше.

При определении ширины линий комбинационного рассеяния используются как косвенные, так и непосредственные методы. С помощью косвенных методов можно только грубо оценить ширину линий и еще менее надежно измерить форму их контуров. Косвенные методы были введены в практику измерения ширины линий потому, что обычно используемые для этих целей непосредственные фотографические методы весьма трудоемки. В последнее время благодаря усовершенствованию фотоэлектрического метода регистрации спектров появилась возможность непосредственно измерять форму и ширину линий. Этот метод по своей точности и скорости превосходит все предыдущие. С помощью его проводятся исследования контуров линий в конденсированной и газообразной фазах вещества.

Косвенные методы измерения ширины линий комбинационного рассеяния

«Фотометрический метод». Если увеличивать ширину щели s спектрографа от нуля, то интенсивность максимума $I_{\text{макс}}$ спектральной линии вначале растет пропорционально раскрытию щели (рис. 139). Когда ширина щели станет сравнимой с шириной линии, то пропорциональность нарушается, и при дальнейшем увеличении щели кривая пойдет к насыщению. По положению изгиба на кривой $I_{\text{макс}} = f(s)$ можно делать оценку ширины спектральной линии. Характер изгиба кривой $I_{\text{макс}} = f(s)$ зависит от формы линий.

Этот метод удобен для оценки широких спектральных линий, т. е. для линий комбинационного рассеяния света. Их ширина для жидких образцов обычно составляет от 2 до 20 см^{-1} . Для широких спектральных линий аппаратные искажения играют меньшую роль, чем для узких линий, поэтому их собственная ширина может быть точнее оценена по кривой $I_{\text{макс}} = f(s)$.

Иногда фотографирование спектра производится одновременно с набором щелей разной ширины. Одновременное фотографирование спектров позволяет исключить нестабильность работы источника света и других мешающих причин, изменяющихся во времени.

Метод «эффективной ширины». Измерение интенсивности в максимуме линии I_0 и интегральной интенсивности I_{∞} дает возможность

определить некоторую «эффективную ширину» линии:

$$\alpha_{\text{эфф}} = \frac{I_{\infty}}{I_0}. \quad (13.12)$$

Для линии прямоугольной формы, имеющей площадь, ограниченную контуром I_{∞} , и высоту I_0 , величина $\alpha_{\text{эфф}}$ точно равна ее ширине. Для реальных спектральных линий $\alpha_{\text{эфф}}$ отличается от истинной ширины линии δ^* . Так, для линии с дисперсионным распределением интенсивности

$$I(x) = I_0 \frac{\left(\frac{\delta}{2}\right)^2}{x^2 + \left(\frac{\delta}{2}\right)^2}, \quad \alpha_{\text{эфф}} = \frac{\pi}{2} \delta; \quad (13.13)$$

а для гауссовского распределения

$$I(x) = I_0 e^{-\frac{x^2}{\left(\frac{\delta}{2}\right)^2}}, \quad \alpha_{\text{эфф}} = \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \cdot \delta. \quad (13.14)$$

Измеренные в произвольных единицах I_0 и I_{∞} должны быть нормированы, чтобы по ним можно было потом рассчитать $\alpha_{\text{эфф}}$. Для нормировки служат линии с известными ширинами δ . Обычно в качестве таких эталонных линий служат линия 992 см^{-1} бензола ($\delta = 1,8 \text{ см}^{-1}$) и линия 802 см^{-1} циклогексана ($\delta = 1,9 \text{ см}^{-1}$).

Практически поступают следующим образом: величину $\alpha_{\text{эфф}}$ отождествляют с δ для дисперсионного контура, а постоянным множителем пренебрегают, так как при нормировке интенсивностей он не играет никакой роли. Тогда измеренные этим методом для неизвестных линий ширины δ будут являться истинными в том случае, если их контуры будут дисперсионными, как и контуры эталонных линий 992 и 802 см^{-1} .

Если изучаемые линии имеют форму, отличную от эталонных линий, то для них измеряемая ширина будет представлять некоторую величину $\delta_{\text{эфф}}$, которая уже не будет равна их истинной ширине. Необходимо иметь в виду, что в (13.12) подразумевается, что I_0 измеряется для всех линий в идеальных условиях, т. е. искажающее влияние аппаратной функции вместе с возбуждающей линией бесконечно мало. Измеряемые на практике соотношения между величинами I_0 для широких и узких линий зависят от возбуждающей линии и аппаратной функции. Поэтому для измерения δ у линий различной ширины необходимо производить нормировку и по узким и по широким эталонным линиям. Метод «эффективной ширины», таким образом, должен опираться на ряд эталонных линий различной ширины, контуры которых должны быть хорошо измерены непосредственными методами.

Непосредственные методы измерения формы и ширины линий комбинационного рассеяния

Фотографический метод с использованием приборов высокой разрешающей силы. Этот метод достаточно надежен для измерения формы и ширины линий комбинационного рассеяния, но весьма трудоемок,

* Ширина линии — удвоенная полуширина. Последняя является условной величиной, определяемой расстоянием по оси частот (длин волн) между точками, соответствующими уменьшению интенсивности линии вдвое по сравнению с интенсивностью в максимуме, лежащими под восходящей и спадающей частью контура линии.

поэтому он используется очень редко. С помощью его были изучены линии 802 см^{-1} жидкого циклогексана и 992 см^{-1} жидкого бензола. В качестве прибора высокой разрешающей силы использовался эталон Фабри — Перо, который был скрещен со спектрографом ИСП-51. При толщине $0,5\text{ мм}$ эталон имел область дисперсии 10 см^{-1} и линейную дисперсию порядка 1 Å/мм , причем дисперсия заметно изменялась при переходе от одного порядка спектра к другому.

При освещении образцов лампой ПРК-2 в пониженном режиме и использовании эталона Фабри — Перо с металлическими зеркалами время выдержки доходит до нескольких десятков часов. При таких больших выдержках необходимо тщательно следить за постоянством температуры и давления воздуха в рабочем помещении, чтобы качество спектрограмм не ухудшалось. Правда, при использовании специальных ламп низкого давления и эталонов Фабри — Перо с диэлектрическими зеркалами время съемки удается уменьшать до одного часа.

Другим недостатком метода является сложная и длительная обработка спектрограмм, которая для пары снимков занимает 2—3 недели. Это связано с фотометрированием и с тем, что дисперсия заметно меняется на протяжении спектра одного порядка, т. е. на протяжении контура линии. Наконец, фотографический метод регистрации, который, как правило, применяется при работе с приборами высокой разрешающей силы, не позволяет измерять дальние участки крыльев спектральной линии, которые обычно попадают в область недодержек и сильно искажаются.

При работе с интерферометром Фабри — Перо можно применять упрощенную методику для оценки ширины линий комбинационного рассеяния. Фотографируя спектральную линию с разными толщинами эталона, замечают, что при некоторой толщине эталона интерференционная картина смазывается. Это означает, что спектральная область эталона данной толщины сравнима с шириной линии.

Фотографический метод с использованием спектрографов большой дисперсии. Этот метод менее трудоемкий по сравнению с предыдущим и по экспериментальному выполнению и по технике обработки полученных спектрограмм. У спектрографов дисперсия слабо изменяется на протяжении ширины спектральной линии. Поэтому контур линии получается симметричным и мало искаженным.

При выборе спектрографа для исследования контуров линий необходимо учитывать следующее. Если разрешающая сила спектрального прибора позволяет разделить те или иные детали в спектральной линии, то вследствие недостаточной линейной дисперсии и ограниченной разрешающей способности фотоэмульсии эти детали могут смазаться. Хорошие фотоматериалы имеют разрешающую способность до 100 штрихов/мм . Чтобы построить, например, контур линии из 10 точек на спектральном интервале 10 см^{-1} , линейная дисперсия спектрального прибора должна быть $100\text{ см}^{-1}/\text{мм}$ (около 20 Å/мм в синей области спектра). При этом условии каждая точка на контуре линии будет представлять новую деталь, не перекрывающуюся с соседними точками. При работе с фотоматериалами худшего качества и при исследовании более узких спектральных линий необходима еще большая линейная дисперсия спектрографа.

При исследовании контуров линий комбинационного рассеяния на спектрографе с большой дисперсией время выдержки обычно составляет несколько часов. При таких съемках необходимо следить, чтобы в рабочем помещении не было заметных изменений температуры, которые могут сказаться на качестве спектрограммы за счет изменения дис-

персии прибора. Так, для трехпризменного стеклянного спектрографа с линейной дисперсией 10 Å/мм в синей области спектра изменение температуры рабочего помещения на 1°С вызывает уширение спектральной линии на $0,2 \text{ см}^{-1}$.

При исследовании контуров линий на спектрографе возникают трудности, присущие фотографическому методу, о которых упоминалось выше. Из-за существования области недодержек нельзя правильно передать распределение интенсивности в дальних крыльях линии.

Фотоэлектрическая запись контуров линий на спектрометре с большой дисперсией. Большим достоинством этого метода, который особенно удобен для измерения контуров линий, является пропорциональность светового сигнала на входе установки и сигнала на выходе. Малые световые потоки, соответствующие спектральным линиям, вызывают пропорциональные себе токи в фотоумножителях, которые служат в качестве приемников света в современных фотоэлектрических установках. При дальнейшем усилении и преобразовании электрического сигнала пропорциональность сохраняется.

Контуров линий регистрируются не искаженными на достаточном протяжении по спектру. Другими достоинствами этого метода являются: быстрота и точность регистрации спектра, простота обработки спектрограмм, не требующая специальных приборов (микрофотометра и компаратора).

Весьма удобным прибором для исследования контуров линий является спектрометр (см. гл. 13, § 61) ДФС-4. При ширине щелей 0,03 мм (около 1 см^{-1} на спектре) можно исследовать без заметных искажений контуры линий комбинационного рассеяния самой различной ширины, начиная с весьма узких. Запись одной линии продолжается от 10 до 20 минут в зависимости от ее ширины. Регистрация контуров линий производится либо на фотобумагу, либо, что еще удобнее, с помощью самописца. Процедура измерения ширины линии на спектрограмме занимает всего несколько минут.

§ 70. НАХОЖДЕНИЕ ИСТИННОГО КОНТУРА ЛИНИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПО НАБЛЮДАЕМОМУ ПРИ НЕПОСРЕДСТВЕННЫХ МЕТОДАХ ИЗМЕРЕНИЯ

Контур линии комбинационного рассеяния, полученный экспериментально, может значительно отличаться от истинного контура как по форме, так и по ширине. Необходимо учитывать ряд факторов, искажающих контур линии комбинационного рассеяния. Известно, что искажающее влияние оказывают следующие факторы:

а) ограниченная разрешающая сила спектрального прибора за счет дифракции светового пучка на апертурной диафрагме спектрографа, а также дефектов оптической системы;

б) конечная разрешающая способность фотоматериалов при фотографическом методе;

в) конечная ширина щели при работе на спектрографе или спектрометре;

г) возбуждающая линия, которая в свою очередь искажается перечисленными выше факторами, а это еще больше затрудняет учет ее влияния на контур линии комбинационного рассеяния.

Все эти факторы приводят к уширению контура линии комбинационного рассеяния. При выборе спектральной аппаратуры и метода измерения стараются по возможности уменьшить всевозможные причины искажений.

Для иллюстрации в табл. 17 показано влияние на контур линии комбинационного рассеяния различных искажений. Каждый искажающий фактор характеризуется некоторой аппаратной функцией.

Таблица 17

Влияние различных искажений на контур линий комбинационного рассеяния

Спектральный прибор	Реальное относительное отверстие	Увеличение	Линейная дисперсия для спектральной области 4358 Å, см ⁻¹ /мм	Нормальная ширина щели s ₀ , характеризующая дифракционное уширение, см ⁻¹	Ширина аппаратной функции фотослоя, см ⁻¹	Истинная ширина возбуждающей линии Hg 4358 Å, при лампе низкого давления, см ⁻¹	Наблюдаемая ширина возбуждающей линии при съемке с узкой щелью, см ⁻¹
Трехпризмный спектрограф ИСП-51	1:6	,9	140	0,36	2,1	0,2	2,5
Трехпризмный спектрограф В-III	1:11	0,7	56	0,21	0,8	0,2	1,0
Спектрограф с дифракционной решеткой типа ДФС-4	1:12	1,0	28	0,14	0,4	0,2	0,7

При работе на спектрографе и спектрометре влияние различных искажающих факторов на контур линии комбинационного рассеяния учитывают обычно следующим образом.

Вначале исключают искажающее влияние конечной ширины щели спектрографа (или щелей спектрометра). Затем учитывают влияние спектрального аппарата (вместе с фотопластинкой) и линии возбуждающего света. При этом практически бывает удобно влияние спектрального прибора и возбуждающей линии учитывать вместе в виде наблюдаемого контура возбуждающей линии, зарегистрированной с весьма узкой щелью спектрографа (или щелями спектрометра). Естественно, что при работе с приборами высокой разрешающей силы (эталон Фабри — Перо) вопрос о влиянии щели спектрографа отпадает. При обработке фотографической спектрограммы на микрофотометре необходимо также учитывать искажающее влияние ширины щели микрофотометра, если она не составляет малой доли от ширины линии.

Рассмотрим, как учитывается влияние щели прибора на контур линии комбинационного рассеяния. Пусть распределение интенсивности в фокальной плоскости спектрального прибора при достаточно узкой входной щели будет $F(x)$. При конечной ширине входной щели $F(x)$ будет усредняться в $K(y)$:

$$K(y) = \frac{1}{s} \int_{y - \frac{s}{2}}^{y + \frac{s}{2}} F(x) dx, \quad (13.15)$$

где s — ширина входной щели.

Это соотношение справедливо при некогерентном освещении входной щели, т. е. при условии $\frac{\sin \omega}{\sin \Omega} > 1 + \frac{2s_0}{s}$, где $\sin \omega$ и $\sin \Omega$ — соответственно апертуры конденсора и коллиматора, s_0 — нормальная ширина щели.

Для нахождения $F(x)$ по $K(y)$ можно воспользоваться методом последовательных приближений или методом аппроксимации контура $F(x)$ на участке усреднения некоторой кривой. Когда же спектральная ширина щели меньше половины ширины наблюдаемого контура, то очень удобно пользоваться простым графическим методом Рэлея.

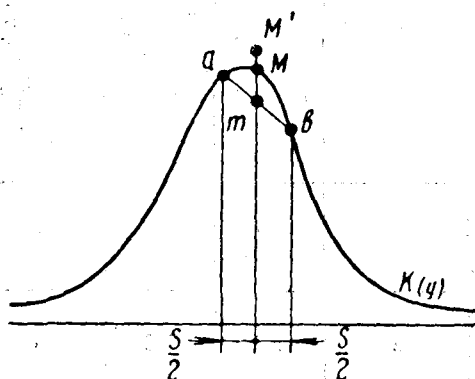


Рис. 140. Исправление наблюдаемого контура линий от искажающего влияния щели

ходят точку M' , принадлежащую истинному контуру $F(x)$. Произведя подобную операцию для нужного числа точек, можно построить истинный контур $F(x)$ по наблюдаемому. Так, если наблюдаемый контур $K(y)$ имеет дисперсионную форму и ширину δ , то после исправления контур будет иметь распределение интенсивности, весьма близкое к дисперсионному с несколько меньшей шириной. Ширина линии δ измеряется на половине высоты ее контура. Величина поправки к ширине линии зависит от соотношения ширины щели и линии. Для контура дисперсионной формы величины поправок к ширине линии при разной ширине щели указаны в табл. 18.

При измерениях на спектрометре контур линии искажается как входной, так и выходной щелью. Усредняющее влияние выходной щели аналогично влиянию входной. Поэтому операцию исключения ее искажающего влияния на контур линии можно проводить таким же образом. Обычно на спектрометре работают с одинаковыми ширинами щелей. Это связано с тем, что при заданном световом потоке искажения контура линии будут минимальными, когда обе щели имеют одинаковую ширину. При таком выборе щелей можно поправку, найденную на одну щель, удвоить, чтобы получить хорошее приближение к ширине исправленного контура линии.

Для спектрометра учет влияния щелей можно производить и несколько по-иному. Искажения от двух щелей можно представить в виде некоторой аппаратной функции, которая в случае их одинаковой ширины имеет форму треугольника. Исправление контура линии от влия-

Таблица 18

Ширина щели Ширина линии	Поправка к ширине линии, %
0,5	8,5
0,4	6,5
0,3	4,0
0,2	1,5

ния этой аппаратной функции можно производить либо аналитически, либо описанным выше графическим методом Рэлея. При этом интервал, на котором вводится поправка к какой-либо ординате, берется в пределах от $-\frac{\sqrt{2}}{2} s$ до $\frac{\sqrt{2}}{2} s$.

Проблема ширины щелей при исследовании контуров линий возникает в связи с тем, что линии комбинационного рассеяния имеют малую интенсивность: обычно на 3—4 порядка меньшую, чем интенсивность линий рэлеевского рассеяния. Чтобы получить достаточной величины сигнал на спектрограмме, необходимо брать щель спектрографа (щели спектрометра) по возможности шире (ср. рис. 139), но при этом учитывать ее (их) искажающее влияние. При изучении контуров линий удобно брать щель, ширина которой не больше половины ширины линии, так как искажения контура при этом незначительны, они могут быть легко исправлены графическим методом Рэлея, в ряде случаев ими можно пренебречь (см. табл. 18).

Исправленный от влияния щелей контур линии рассеяния $F(x)$ представляет собой свертку (формула 13.10) контура $\varphi(x)$ и аппаратной функции $A(x)$. Функция $A(x)$ обычно учитывает искажения контура линии за счет дифракции света на апертурной диафрагме, искажения оптической системы, искажения в фотослое при фотографическом методе регистрации. Контур $\varphi(x)$ в свою очередь представляет свертку истинного контура линии комбинационного рассеяния $\varphi_k(x)$ и истинного контура возбуждающей линии $\varphi_b(x)$. Наблюдаемый контур возбуждающей линии $f_b(x)$ является сверткой из истинного контура $\varphi_b(x)$ и аппаратной функции $A(x)$. При этом предполагается, что наблюдаемый контур возбуждающей линии зарегистрирован с шириной щели, в несколько раз меньшей его наблюдаемой ширины. Искажающим влиянием щели на контур возбуждающей линии при этом пренебрегают.

Решение этих сверток (типа формулы 13.10) показывает, что в некоторых случаях ширину и форму истинного контура $\varphi_k(x)$ линии комбинационного рассеяния можно определить сравнительно просто.

Если аппаратная функция $A(x)$, а также истинные контуры возбуждающей и комбинационной линий $\varphi_b(x)$ и $\varphi_k(x)$ имеют дисперсионную форму, то наблюдаемый контур комбинационной линии $F(x)$ также имеет дисперсионную форму и его ширина δ равна

$$\delta = a + b + \gamma. \quad (13.16)$$

Отсюда легко находится истинная ширина комбинационной линии γ , если известны ширина аппаратной функции a , истинная ширина возбуждающей линии b и экспериментально измерена ширина δ .

Для определения истинного контура и ширины комбинационной линии можно использовать ее наблюдаемый контур $F(x)$ и наблюдаемый контур возбуждающей линии $f_b(x)$, которые сравнительно легко определяются экспериментально. При этом не нужно знать аппаратную функцию, которая автоматически исключается. В частном случае дисперсионных контуров $F(x)$ и $f_b(x)$ истинный контур линии комбинационного рассеяния будет также иметь дисперсионную форму с шириной

$$\gamma = \delta - a, \quad (13.17)$$

где a — ширина наблюдаемого контура возбуждающей линии. При этом истинные контуры возбуждающей линии и аппаратной функции могут значительно отличаться от дисперсионной формы. Важно только, чтобы наблюдаемые контуры линии комбинационного рассеяния $F(x)$ и возбуждающей линии $f_b(x)$ имели данную форму.

Как показывают фотографические и фотоэлектрические исследования, обычно наблюдаемые контуры линии комбинационного рассеяния вещества в жидком и кристаллическом состояниях имеют форму, весьма близкую к дисперсионной. Можно считать, что форма их истинного контура также является дисперсионной, поскольку наблюдаемый контур возбуждающей линии при фотографическом методе имеет дисперсионную форму, а при фотоэлектрическом хотя и отступает от дисперсионной формы (ближе к гауссовой), но имеет малую ширину и его искажающее влияние незначительно. Поэтому на практике в большинстве случаев для расчета истинной ширины линии комбинационного рассеяния используют весьма простую формулу (13.17).

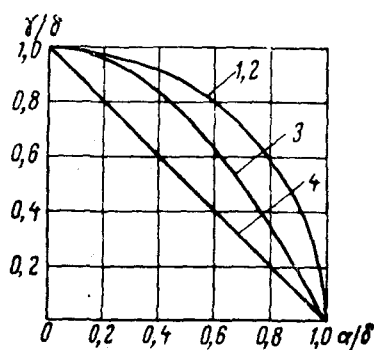


Рис. 141. Связь между ширинами δ , γ , α для контуров $F(x)$, $\varphi_k(x)$, $f_v(x)$ различной формы

Следует иметь в виду, что ширины линий обычно выражаются в волновых числах (см^{-1}). Поскольку линия комбинационного рассеяния и возбуждающая линия лежат в различных спектральных областях, то при расчете истинной ширины линии необходимо учитывать дисперию спектрального прибора.

При фотографическом методе исследования аппаратная функция фотослоя сохраняет свою геометрическую ширину при переходе от возбуждающей линии к линии комбинационного рассеяния. Поэтому рабочая формула для расчета истинной ширины линий комбинационного рассеяния при работе на спектрографе имеет следующий вид:

$$\gamma \text{ см}^{-1} = (\delta \text{ мм} - a \text{ мм}) D \frac{\text{см}^{-1}}{\text{мм}} - b \text{ см}^{-1}, \quad (13.18)$$

где $\delta \text{ мм}$ — геометрическая ширина наблюдаемого контура линии комбинационного рассеяния; $a \text{ мм}$ — геометрическая ширина аппаратной функции фотослоя; $b \text{ см}^{-1}$ — истинная ширина возбуждающей линии, выраженная в волновых числах; $D \frac{\text{см}^{-1}}{\text{мм}}$ — линейная дисперсия спектрографа в спектральной области, где расположена линия комбинационного рассеяния.

В том случае, когда наблюдаемый контур комбинационной линии значительно отступает от дисперсионной формы, для нахождения истинной ширины линии нельзя пользоваться простыми соотношениями (13.17) и (13.18). Эти формулы не будут справедливы и тогда, когда наблюдаемый контур комбинационной линии дисперсионный, но аппаратная функция с возбуждающей линией иной формы, и тем более если их ширина сравнима с шириной линии рассеяния.

В общем случае для контуров различной формы существует сложная зависимость между ширинами линий комбинационного рассеяния, аппаратной функции и возбуждающей линии. На рис. 141 представлена графическая связь между ширинами δ , γ и α соответственно для наблюдаемого контура линии комбинационного рассеяния $F(x)$, ее истинного контура $\varphi_k(x)$ и наблюдаемого контура возбуждающей линии $f_v(x)$. Линии 1, 2, 3, 4 соответствуют контурам различной формы:

- 1) $\varphi_k(x)$ и $f_v(x)$ — гауссова;
- 2) $\varphi_k(x)$ — дисперсионная, $f_v(x)$ — прямоугольная (щелеобразная);

3) $\varphi_k(x)$ — дисперсионная, $f_b(x)$ — гауссова;

4) $\varphi_k(x)$ и $f_b(x)$ — дисперсионная.

Измерив экспериментально величины δ и α , можно по графику определить истинную ширину линий комбинационного рассеяния γ , если известна ее форма. Форма наблюдаемого контура линии определяется либо сравнением с аналитической функцией определенного вида, либо с помощью так называемого коэффициента формы по измеренным величинам I_0 , I_∞ и δ (см. § 71). Следует иметь в виду также, что форма и ширина наблюдаемого контура могут быть несколько искажены за счет так называемого «усечения» линий, возникающего вследствие того, что контур линии исследуется на ограниченном участке спектра, тогда как теоретически крылья линии должны простирались неограниченно далеко.

§ 71. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Интегральная интенсивность линии является важным параметром для теории спектров комбинационного рассеяния. Этот параметр широко используется также для качественного и количественного анализов.

Существуют два метода определения интегральной интенсивности линии.

1) Определение интегральной интенсивности по интенсивности в максимуме линии. В этом случае при фотографической регистрации ширина щели спектрального прибора должна быть в несколько раз больше изучаемой линии.

При фотоэлектрической регистрации интегральную интенсивность можно измерять двумя способами. Можно брать узкую входную и широкую выходную щели (приблизительно в 4—6 раз) или, наоборот, входную широкую, а выходную узкую. В том и другом случае при правильно выбранных соотношениях щелей показания в пике измерительного прибора будут пропорциональны интегральной интенсивности линий. Выбор щелей производится экспериментально (см. рис. 139).

2) Определение интегральной интенсивности путем измерения площади, ограниченной контуром линии.

В связи с тем что линии комбинационного рассеяния сильно отличаются по ширине, трудно подобрать щель прибора, чтобы измеряемая величина интенсивности в максимуме для всех линий спектра имела однозначный физический смысл — интегральной интенсивности.

Как уже указывалось, эта величина в зависимости от отношения ширины щели прибора к ширине изучаемой линии может быть пропорциональна интенсивности в пике линии I_0 (величина, применяемая главным образом при решении аналитических задач), интегральной интенсивности — I_∞ или иметь некоторое промежуточное значение. С другой стороны, для линий, интенсивность которых уже достигла насыщения, дальнейшее увеличение ширины щели ведет к уменьшению величины отношения «сигнал — шум» за счет роста сплошного фона (рис. 139) и таким образом снижается точность измерений. Поскольку большинство линий комбинационного рассеяния расположено в сравнительно небольшом интервале частот порядка 1500 см^{-1} с увеличением ширины щели возрастает переналожение соседних линий, что может привести к дополнительным ошибкам.

С этой точки зрения наиболее удобным методом является второй, т. е. определение интегральной интенсивности по площади, ограниченной контуром линии, близким к истинному. В этом случае ширина щели

прибора подбирается так, чтобы она не превышала ширины наиболее узкой линии в спектре. Как уже указывалось, отношение интегральных интенсивностей I_∞ , определяемых по площадям, ограниченными контурами линий, не зависит от аппаратной функции прибора. Однако при измерении I_∞ возникает ряд дополнительных искажающих факторов, влияние которых необходимо учитывать.

В то время как в аналитическом виде линия задается на бесконечно большом протяжении, при обработке спектрограммы, как правило, мож-

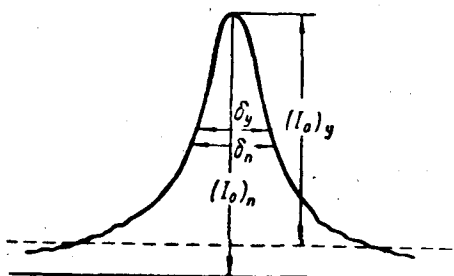


Рис. 142. Интенсивность в максимуме и ширина для полного и «усеченного» контура

но проследить за ней лишь на ограниченном интервале спектра. В лучшем случае этот интервал составляет 6—8 полуширин линии, в худшем — 4 полуширины. Таким образом полный контур линии подменяется некоторым усеченным контуром (рис. 142). Такая замена приводит к ошибкам в определении интенсивности и полуширины тем большим, чем шире линия и меньше интервал, на котором ее можно проследить. Ошибки обычно возрастают при увеличении сплошного фона.

Измерив интервал, на котором усечены линии, можно вычислить поправки к $I_{\infty \text{ усеч}}$ и $\delta_{\text{усеч}}$ для контуров разной формы.

Обычно ошибки при определении ширины линий не превышают нескольких процентов. Поэтому ширина усеченного контура $\delta_{\text{усеч}}$ может быть использована для оценки ширины интервала интегрирования.

Необходимо заметить, что при самых неблагоприятных условиях измерения (интервал интегрирования 3—4 ширины) роль ошибок, связанных с неучетом «крыльев» линии, может быть невелика, если для всех сравниваемых линий отсекают одинаковую часть контура. При этом существенно, чтобы изучаемые линии аппроксимировались одинаковыми аналитическими кривыми.

При сопоставлении интенсивностей линий, отличающихся формой контура, вводятся специальные поправки к $I_{\infty \text{ усеч}}$ на «крылья» линии. В этом случае расчет проводится следующим образом. Находят коэффициент формы для наблюдаемого контура линии $r_{\text{усеч}}$, имеющего протяженность крыльев от 3 до 6 полуширин, по формуле

$$r_{\text{усеч}} = \delta_{\text{усеч}} / \frac{2}{\pi} \frac{I_{\infty \text{ усеч}}}{I_{0 \text{ усеч}}}, \quad (13.19)$$

где $\delta_{\text{усеч}}$, $I_{\infty \text{ усеч}}$, $I_{0 \text{ усеч}}$ — ширина, интегральная интенсивность и интенсивность в максимуме наблюдаемого (усеченного) контура линии. С помощью заранее составленных графиков по $r_{\text{усеч}}$ находят r_n для полного контура, имеющего бесконечную протяженность крыльев, а затем для заданной ширины интервала (в единицах $\delta_{\text{усеч}}$) по величинам $I_{0 \text{ усеч}}$, $I_{\infty \text{ усеч}}$, $\delta_{\text{усеч}}$ и r_n определяют интенсивность в максимуме I_{0n} , интегральную интенсивность I_∞ ширину линии δ_n для полного контура.

Вторая трудность при измерении интенсивности линий комбинационного рассеяния света возникает в связи с влиянием показателя преломления рассеивающей среды. При сопоставлении интенсивности линий чистых веществ с различными показателями преломления,

растворов, а также при изменении частоты возбуждающего излучения необходимо учитывать влияние показателя преломления.

В зависимости от величины показателя преломления жидкости $n_{\text{ж}}$ изменяются условия отображения рассеивающего объема на щель спектрографа (см. гл. 13, § 65). В связи с этим в спектрограф попадает только часть рассеянного света, интенсивность которого обратно пропорциональна $n_{\text{ж}}^2$.

Окончательная интенсивность линий комбинационного рассеяния, отнесенная к грамм-молекуле вещества, выразится:

$$I = k I_n \frac{M \cdot n_{\text{ж}}^2}{d}, \quad (13.20)$$

где I_n — наблюдаемая интенсивность линии с учетом спектральной чувствительности прибора; k — постоянная, зависящая от выбора единиц измерения; M , n , d — соответственно молекулярный вес, показатель преломления и плотность рассеивающего вещества.

Следует заметить, что интенсивность линий может несколько искажаться за счет изменения коэффициента отражения на границе жидкость — стекло сосуда и изменения конфигурации лучей возбуждающего света внутри сосуда. Эти факторы трудно учесть теоретически. Они меняются от одной установки к другой, и это надо иметь в виду при измерениях. В ряде случаев их можно учитывать экспериментально.

§ 72. ИЗМЕРЕНИЕ СТЕПЕНИ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Степень деполаризации линий комбинационного рассеяния является, наряду с частотами и интенсивностями, важным параметром при интерпретации спектров (отнесение линий спектров к определенным колебаниям молекулы), при определении строения молекул, природы и характера химических связей. Для интерпретации спектров комбинационного рассеяния высокая точность в определении степени деполаризации не требуется; достаточно знать, поляризована или деполаризована та или другая линия спектра. Для решения второй задачи необходимо знать степень деполаризации более точно, что связано со значительными трудностями, возникающими из-за необходимости учитывать многочисленные ошибки измерения.

Степень деполаризации линий комбинационного рассеяния. Пусть на рассеивающую молекулу, помещенную в начале координат (рис. 143), падает вдоль оси x параллельный пучок естественного света. Если тензор производной поляризуемости по нормальной координате α' анизотропен, то в рассеянном свете вдоль оси y будет наблюдаться не только компонента электрического вектора E_z , но и E_x . Отношение интенсивностей компонент $I_x/I_z = \rho$ называется степенью деполаризации линий комбинационного рассеяния. Чтобы получить истинное значение ρ , мы должны реализовать условия рис. 143, т. е. освещать исследуемый образец параллельным пучком света: направления освещения и наблюдения должны быть взаимно перпендикулярны.

Методы измерения степени деполаризации. Получение спектров для измерения степени деполаризации линий комбинационного рассеяния света может быть осуществлено двумя способами: путем одновременной регистрации обеих составляющих I_x и I_z и путем раздельной регистрации каждой составляющей. В обоих случаях можно освещать образец естественным или линейно поляризованным светом.

Схема метода с одновременной регистрацией двух составляющих при освещении естественным светом приведена на рис. 144.

Преимуществом метода одновременной съемки является то, что нет необходимости поддерживать строгое постоянство освещения образца (сила тока через лампу, температура и т. д.), так как небольшие изменения одновременно сказываются на компонентах I_x и I_z . Но в то же время этот метод не позволяет применять для освещения рассеивающего образца более двух ламп, что значительно снижает его возможности в отношении светосилы.

Наиболее удачным вариантом раздельной регистрации является метод трубчатых поляроидов. Он состоит в том, что на сосуд с рассеивающим веществом надевают поочередно два цилиндра из поляридо-

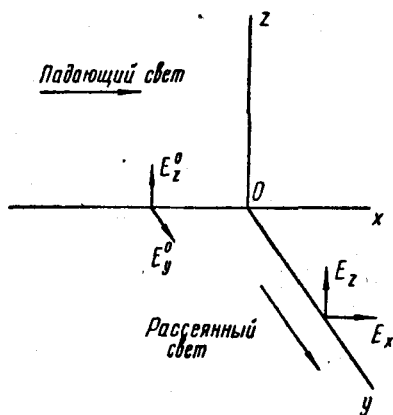


Рис. 143. Компоненты электрического вектора в рассеянном свете

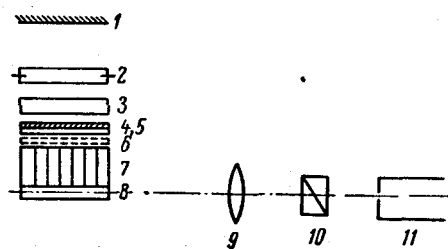


Рис. 144. Одновременное измерение двух компонент рассеянного света I_x и I_z : 1 — эллиптический осветитель; 2 — ПРК-2; 3 — тепловой фильтр; 4 — диафрагма; 5 — цилиндрическая линза; 6 — фильтр; 7 — направляющая решетка; 8 — сосуд с веществом; 9 — конденсор; 10 — призма Осипова; 11 — спектрограф

ной пленки, из которых одна выделяет свет, поляризованный параллельно оси сосуда (и направлению наблюдения), второй — свет, поляризованный перпендикулярно оси (рис. 145). Разновидность метода трубчатых поляроидов состоит в том, что между лампой и сосудом помещают последовательно плоские поляроиды с тем же направлением осей. Интенсивности рассеянного света обозначают соответственно этим двум направлениям поляризации $I_{||}$ и I_{\perp} .

Необходимо иметь в виду, что $I_{||}$ и I_{\perp} не зависят от того, как направлен свет в плоскости, перпендикулярной оси сосуда. В самом деле, как видно из рис. 145, все направления падения (обозначены радиальными стрелками) в плоскости AB , перпендикулярной оси сосуда, эквивалентны. Это обстоятельство делает метод трубчатых поляроидов наиболее светосильным, так как не требуется ограничивать апертуру падающего света в плоскости, перпендикулярной оси сосуда. Поэтому число ламп, применяющихся для освещения, не ограничено двумя, в частности можно пользоваться спиральной или коаксиально-цилиндрической лампой. Однако применение последовательной съемки требует соблюдения идентичных условий получения $I_{||}$ и I_{\perp} — постоянства режима освещения рассеивающего вещества и равенства времени экспонирования.

Какой бы метод регистрации спектров для измерения степени деполяризации не применялся, получение правильных значений ρ требует соблюдения некоторых условий.

1) Следует освещать сосуд с веществом параллельным пучком света, а направление наблюдения должно быть перпендикулярно падающему свету. Несоблюдение этих условий дает так называемые «ошибки конечных апертур». Для уменьшения этих ошибок применяют ограничение апертур падающего и рассеянного света.

Апертура падающего света может ограничиваться в плоскости, перпендикулярной оси сосуда, при помощи диафрагм, помещенных между лампой и рассеивающим объектом (рис. 146,а), и в плоскости, парал-

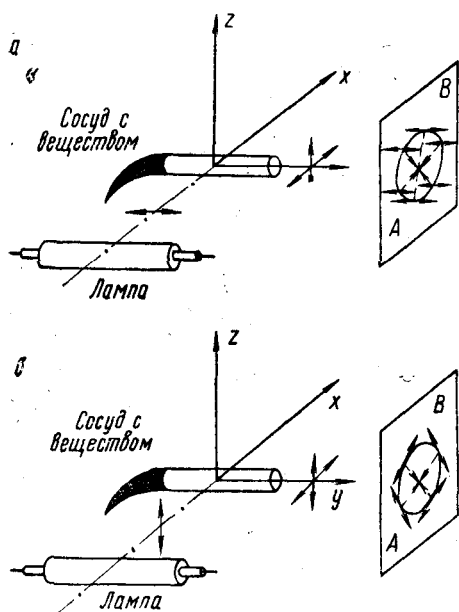


Рис. 145. Измерение степени деполаризации линий методом трубчатых поляроидов: а — возбуждающий свет поляризован в плоскости, параллельной оси рабочего сосуда; б — возбуждающий свет поляризован в плоскости, перпендикулярной оси рабочего сосуда

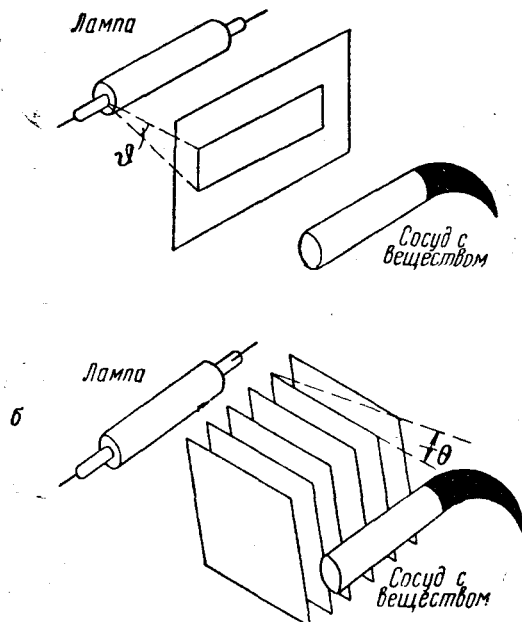


Рис. 146. Ограничение пучка возбуждающего света апертурными диафрагмами: а — в плоскости, перпендикулярной оси рабочего сосуда; б — в плоскости, параллельной оси рабочего сосуда

лельной оси сосуда, с помощью набора тонких пластинок «направляющей решетки» (рис. 146,б).

Кроме того, между лампой и рассеивающим веществом часто помещают цилиндрическую линзу, которая снижает требования к ограничению пучка в плоскости, перпендикулярной оси сосуда.

Как было отмечено, при освещении линейнополяризованным светом нет необходимости в ограничении апертуры в плоскости, перпендикулярной оси сосуда. Требования же ограничения апертуры в плоскости, параллельной оси сосуда, остаются и здесь (трубчатый поляроид).

Во многих установках не применяют специальных приспособлений для ограничения апертуры рассеянного света, так как она в достаточной степени ограничивается оправами объектива коллиматора спектрографа.

Иногда ошибки конечных апертур учитываются с помощью специальных формул:

$$\rho_{\text{ист}} = f(\rho_{\text{наб}}, \theta) \quad \text{или} \quad \rho_{\text{ист}} = f(\rho_{\text{наб}}, \theta, \varphi),$$

где θ , φ — апертуры падающего и рассеянного света. Одна из таких формул, полученная П. П. Шорыгиным для случая освещения сосуда с прямоугольными стенками естественным светом, имеет вид:

$$\rho_{\text{наб}} = \rho_{\text{ист}} + \frac{(1 - \sin \theta)(1 - \rho_{\text{ист}})}{3\pi^2}. \quad (13.21)$$

θ — минимальное значение угла между осью сосуда и направлением падающего луча, n — показатель преломления.

2) Другая группа ошибок при определении ρ может возникнуть в том случае, если компоненты рассеянного света X и Z испытывают неодинаковые потери в приборе. Одним из источников таких ошибок является

двоукрепеломление в оптических деталях на пути луча. Оно может возникнуть или из-за механических напряжений в окошках, линзах и т. п., или, если эти части сделаны из кварца или исландского шпата, из-за того, что они не ориентированы должным образом. Следует также учесть поляризующее действие спектрального прибора — щелей, призм, решеток.

Для устранения ошибок, возникающих вследствие поляризующего действия спектрального прибора, стараются создать одинаковые условия прохождения компонент X и Z через щель и диспергирующую систему спектрографа.

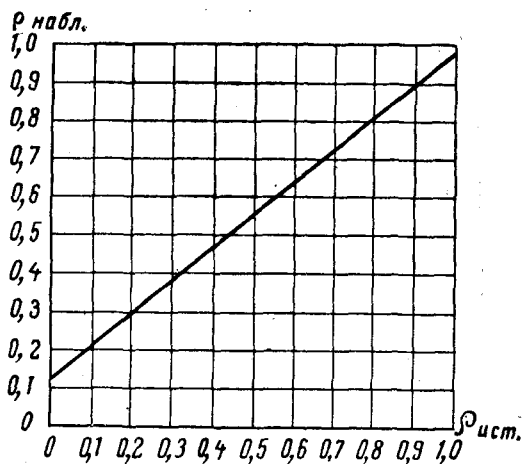


Рис. 147. Градуировочный график для измерения степени деполяризации линии

Это может быть достигнуто различными способами. В одних случаях создают такие условия, когда электрический вектор \vec{E} для X и Z компонент рассеянного света ориентирован под углом 45° к направлению щели. В методе одновременной съемки двух компонент для этой цели применяют поляроиды, ориентированные под углом 45° к щели, или особую двоукрепеломляющую призму Осипова, дающую тот же результат (см. рис. 144).

При этом для получения правильных значений ρ необходим такой осветитель, в котором плоскость, проходящая через ось лампы и рассеивающий сосуд, составляла бы угол 45° со щелью.

Существуют и другие приемы для уравнивания влияния спектрального аппарата на компоненты X и Z .

Отметим, наконец, что причиной ошибок в определении ρ может быть также низкое качество поляроида.

3) Третья группа ошибок при определении ρ может быть обусловлена шириной щели. По определению ρ есть отношение интегральных интенсивностей X и Z компонент рассеянного света. Но часто непосредственное измерение I_∞ затруднено и поэтому находят ρ как отношение I_0 для компонент X и Z . Это отношение будет действительным ρ , если ширины линий компонент X и Z равны. Это условие не всегда выполняется. Действительно, по Плачеку, в каждой линии комбинационного рассеяния можно выделить скалярное и квадрупольное рассеяние.

Скалярное рассеяние полностью поляризовано ($\rho = 0$); его интенсивность входит только в одну из компонент — в Z . Квадрупольное рассеяние деполаризовано ($\rho = 6/7$) и его интенсивность распределяется между компонентами X и Z . В квадрупольном рассеянии разрешена вращательная структура, в скалярном она запрещена. Ясно, что ширины компонент X и Z могут различаться. Наибольшая ошибка определения ρ по измерениям I_0 вместо I_∞ получается для значений $\rho \sim (0,3 \div 0,4)$.

4) Ошибки фотографической фотометрии. В последнее время для редукции $\rho_{\text{наб}}$ к $\rho_{\text{ист}}$ широко используется графический метод. С этой целью измеряют на данном приборе $\rho_{\text{наб}}$ для CCl_4 , бензола и других веществ, для которых можно считать $\rho_{\text{ист}}$ известными с достаточной точностью, и строят градуировочный график зависимости $\rho_{\text{наб}}$ от $\rho_{\text{ист}}$. В случае освещения образца линейнополяризованным светом он представляет собой прямую линию. При использовании естественного света график зависимости $\rho_{\text{наб}}$ от $\rho_{\text{ист}}$ также прямолинеен в случае равномерного освещения в плоскости, перпендикулярной оси сосуда, или при наклоне осветителя на 45° (рис. 147).

Опыт показывает, что, хотя применение направляющей решетки и приближает $\rho_{\text{изм}}$ к $\rho_{\text{ист}}$, ее отсутствие практически очень мало сказывается на окончательных результатах. Можно работать без решеток, что сокращает время экспонирования в 10—15 раз. В табл. 19 приведены наиболее надежно измеренные степени деполаризации линий ряда веществ, которые могут быть использованы для построения градуировочного графика.

Т а б л и ц а 19

Степень деполаризации линий комбинационного рассеяния

CCl ₄		Бензол	
$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\rho_{\text{ист}}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\rho_{\text{ист}}$
217	$0,84 \pm 0,02$	606	$0,86 \pm 0,03$
313	$0,84 \pm 0,04$	992	$0,07 \pm 0,01$
459	$0,02 \pm 0,01$	3063	$0,35 \pm 0,04$

Циклогексан	
$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\rho_{\text{ист}}$
802	0,07
1028	0,79

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПО СПЕКТРАМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

§ 73. ПОДГОТОВКА ПРОБЫ К ОПТИЧЕСКОМУ ИССЛЕДОВАНИЮ

Качество спектров смеси или узких фракций во многом зависит от того, насколько тщательно они подготовлены для оптического исследования, в первую очередь — насколько хорошо они очищены. Обычные способы очистки, например перегонка, как правило, оказываются недостаточными. На попадающих в жидкость (например, при переливании) мельчайших нерастворимых частицах происходит рэлеевское рассеяние света и в спектре появляется непрерывный фон лампы. Интенсивность фона может превзойти интенсивность спектра комбинационного рассеяния и замаскировать последний.

Нередко причиной сильного непрерывного фона является флуоресценция ничтожных по количеству примесей. В связи с этим следует исключить возможность загрязнения исследуемых смесей резиной и каучуком. Это требование относится также и к условиям физико-химической подготовки и разделения проб. Оно же должно соблюдаться при подготовке проб к съемке.

Цель подготовки пробы к оптическому анализу состоит в первую очередь в том, чтобы очистить ее от взвесей, или, как говорят, сделать пробу *оптически пустой*. Очистка жидкости достигается путем многократной дистилляции в вакууме. Часто в результате дистилляции проба освобождается также от флуоресцирующих примесей, если они кипят при более высокой температуре.

Сосуд, предназначенный для исследуемого вещества, тщательно моют обычными средствами (например, хромовой смесью), многократно ополаскивают дистиллированной водой, затем ацетоном или свежеперегнанным этиловым спиртом и сушат в сушильном шкафу.

Уровень жидкости в сосуде должен быть выше рабочей части, которую заполняют сплошь, без воздушных пузырей. В тех случаях, когда объем смеси или фракций недостаточен, следует брать меньший сосуд. В крайнем случае можно добавить к пробе точно определенное количество растворителя, не мешающего анализу предполагаемых во фракции углеводов (например, CCl_4 и др.).

Собрав всю фракцию в баллончике, последний охлаждают жидким азотом и, присоединив сосуд к вакуумному насосу, через открытый отросток перетяжкой откачивают до давления, не превышающего 2—3 мм рт. ст., и отпаивают по перетяжке (см. рис. 136).

В случае высококипящих фракций (120° и выше) откачивание

можно начинать до погружения баллончика в жидкий азот и продолжать до тех пор, пока манометр не покажет предельного вакуума. Затем баллончик с фракцией охлаждают, продолжая откачку, и сосуд запаивают.

После того как температура в запаянном сосуде повысится до комнатной, приступают к медленной дистилляции вещества из баллончика в рабочую часть сосуда, погрузив баллончик в водяную или глицериновую баню, а рабочую часть сосуда — в холодную воду. Когда трубочка наполовину заполняется, ее споласкивают этим количеством перегнанной фракции и сливают жидкость обратно в баллончик, благодаря чему удаляются также и нерастворимые загрязнения. Эта операция повторяется 3—4 раза. Затем дистиллируют фракцию, но не до конца, чтобы стенки баллончика оставались смоченными остатками фракции. Температура бани не должна быть выше температуры кипения фракции на воздухе. Температуру бани следует отрегулировать так, чтобы дистилляция половины всего объема жидкости занимала не меньше 10—15 мин. Если дистилляция идет слишком медленно, то это может указывать на то, что из сосуда плохо удален воздух. В таком случае может оказаться необходимым повторно откачать сосуд.

Нерабочие части сосуда тщательно закрашивают черным быстро сохнущим лаком, чтобы уменьшить попадание паразитного света в спектральный прибор.

§ 74. ЗАДАЧИ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Процесс полного анализа состоит из двух стадий. Первая — качественный анализ, т. е. определение индивидуального состава смеси, вторая — количественный анализ, определение количественного содержания индивидуальных веществ смеси.

Задача качественного анализа углеводородной смеси состоит в том, чтобы по спектру комбинационного рассеяния определить, какие конкретные индивидуальные вещества входят в состав смеси. Иногда решить эту задачу до конца невозможно и приходится ограничиваться менее полными сведениями, как-то: каким гомологическим рядам принадлежат компоненты смеси, какие дополнительные структурные элементы им свойственны, тип замещения, расположение заместителей и т. д.

Как правило, задача качественного анализа ставится гораздо уже и конкретнее. Исследователю заранее известна физико-химическая характеристика пробы. Например, известно, что данная проба имеет определенные пределы температуры кипения, удельный вес, показатель преломления. Необходимо установить, какие углеводороды входят в ее состав. Однако даже при таком сужении задачи она не всегда проста, и это связано с рядом причин — малой интенсивностью линий спектра, их диффузностью, близостью положения линий спектров углеводородов близкого строения, многокомпонентностью смеси, отсутствием достаточных данных о спектрах чистых углеводородов, кипящих в нужной области температур, и т. п. Тем не менее определенные навыки и внимание дают возможность довольно полно разобраться не только в качественном, но и в количественном составе смеси.

Техника анализа складывается из ряда операций: получения спектра, измерения положения линий в линейной шкале, определения частот линий по линейным расстояниям между ними и, наконец, расшифровки спектра, т. е. отнесения найденных в спектре линий к тем или иным индивидуальным углеводородам.

Спектр пробы для качественного анализа при фотографическом методе рекомендуется снимать не менее двух раз, причем один спектр должен быть более плотным, — на нем могут выявиться сравнительно слабые линии. Ширина щели обычно подбирается в зависимости от применяемого спектрографа. В некоторых случаях можно брать более узкие щели для лучшего разрешения близких линий. Однако в этом случае могут уменьшиться интенсивности широких линий (рис. 139). Длительность выдержки подбирается в зависимости от сорта пластинок и фильтра.

При фотоэлектрической регистрации спектров методика качественного анализа в основном та же, однако процесс записи спектров имеет некоторую специфику.

§ 75. ПРИМЕНЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ДЛЯ РЕШЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ЗАДАЧ

В поисках связи между спектрами комбинационного рассеяния и строением сложных многоатомных молекул к настоящему времени наметилось два основных направления. Первое направление, которое может рассматриваться как теоретическое, основано на применении методов расчета частот колебаний молекул, интенсивностей линий, их степени деполаризации и некоторых других параметров спектров комбинационного рассеяния света. Второе направление покоится на установлении закономерностей, выступающих при сопоставлении спектров комбинационного рассеяния ряда близких между собой соединений. Это направление является в значительной степени экспериментальным. Оба направления возникли и развивались в течение долгого времени независимо одно от другого, хотя вполне ясно, что решение столь сложной задачи, какой является выяснение строения молекул и интерпретация их колебаний, требует привлечения всех возможных средств, как теоретических, так и экспериментальных.

Второе направление использует сопоставление спектров ряда близких между собой соединений для выводов о связи между спектрами комбинационного рассеяния и строением молекул. Основным результатом, полученным на этом пути, явилось установление понятия характеристических частот, о котором говорилось в главе 9.

Особое значение для установления закономерностей имеет систематическое исследование целых классов соединений с постоянно усложняющейся структурой молекул. При сопоставлении спектров соединений, обладающих общими структурными признаками, выяснилось, что в ряде случаев наряду с частотами сохраняют свое значение при переходе от одной молекулы к другой и другие параметры — интенсивность, степень деполаризации и ширина. В табл. 20 в виде примера приведены данные для колебаний двойной связи $C=C$ в спектрах α -олефинов.

Существенно, что характеристичность одних параметров тесно связана с характеристичностью других параметров, т. е. между различными параметрами в спектрах комбинационного рассеяния имеется внутренняя связь. Благодаря этому оказалось возможным расширить понятие характеристичности, установленное при изучении частот, и сформулировать понятие характеристических линий, понимая под ним линии в спектрах комбинационного рассеяния, обладающие совокупностью характеристических параметров. Понятие характеристических линий является естественным обобщением понятия характеристических частот.

Установление характеристических структурных элементов некоторой группы соединений представляет собой важный этап работы по

Таблица 20

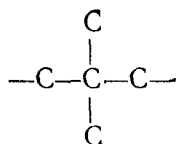
Характеристические линии двойной связи C=C

Вещество	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	I_0	ρ	δ
C=C—C—C—C	1642	360	0,12	6,1
C=C—C—C—C—C	1642	380	0,16	6,2
C=C—C—C—C—C—C	1642	400	0,15	7,2
C=C—C—C—C—C—C—C—C—C—C	1642	390	0,16	5,8
C=C—C—C C	1654	350	0,17	6,5

выявлению связи между спектрами комбинационного рассеяния и структуры молекул, ибо основные свойства в спектрах определяются наличием в сложных молекулах тех или иных характеристических структурных элементов.

Выявление характеристических структурных элементов с присущей им совокупностью характеристических линий требует, наряду с экспериментальным изучением и сопоставлением спектров ряда близких соединений, также проведения расчетов частот колебаний простейших молекул, обладающих данным характеристическим структурным элементом.

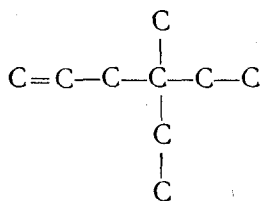
Хорошим примером характеристического структурного элемента является комплекс вида



часто встречающийся в молекулах парафинов и других углеводородов (четвертичный атом углерода). Спектры углеводородов, обладающие подобным комплексом, имеют некоторые характерные особенности. В интервале частот $680-750 \text{ см}^{-1}$ они имеют резкие линии значительной интенсивности, которые могут считаться аналитическими. Характеристические частоты для этих углеводородов наблюдаются и в области 925 и $1200-1250 \text{ см}^{-1}$.

В табл. 21 для иллюстрации приведены данные для нескольких парафинов с четвертичным атомом углерода.

Спектры комбинационного рассеяния сложных многоатомных молекул, обладающих несколькими характеристическими структурными элементами, во многих случаях образуются путем аддитивного наложения спектров отдельных структурных элементов. Например, в спектре 2-метил-4-этилгексана-1



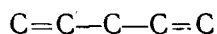
обладающего двумя характеристическими структурными элементами — четвертичным атомом углерода и двойной связью, проявляются линии обоих элементов.

Таблица 21

Характеристические линии четвертичного атома углерода

Вещество	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	I_0	ρ	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	I_0	ρ	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	I_0	ρ
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	712	350	0,02	929	160	0,76	1218 1254	160 130	0,86 0,76
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	746	360	0,05	927	180	0,70	1208 1248	200 150	0,56 0,64
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	695	360	0,05	912 935	90 75	0,9	1191 1215 1233	110 —	0,76 —
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	746	380	0,02	929	160	0,82	1207 1250	130 110	0,76 0,76
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	688	490	0,03	919 927	280	0,65	1224 1254	170 140	0,86 0,82
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	716	390	0,04	927	160	0,67	1219 1244	120 100	0,82 1,0

Если в исследуемой молекуле имеется несколько одинаковых характеристических структурных элементов, то частоты принадлежащих им характеристических линий во многих случаях совпадают. Вследствие этого интенсивности соответствующих линий пропорциональны числу подобных структурных элементов. Примером аддитивности интенсивностей может служить спектр диаллила, обладающего двумя связями $\text{C}=\text{C}$



В спектре этого соединения интегральная интенсивность линии 1641 см^{-1} равна 780 (в расчете на одну грамм-молекулу), тогда как в спектре

α -олефинов, имеющих одну связь $C=C$ на конце молекулы, интенсивность соответствующей линии равна 400.

Необходимо отметить, что указанная аддитивность проявляется далеко не всегда. В ряде случаев имеет место нарушение аддитивности, например у молекул с так называемыми сопряженными связями.

Вторым шагом является изучение закономерности изменения параметров характеристических линий, т. е. отступлений от характеристичности. Поскольку каждый характеристический структурный элемент является составной частью молекулы, его колебания, строго говоря, всегда являются колебаниями всей молекулы. Поэтому изменение строения молекулы, даже не затрагивающее данного структурного элемента, отражается в той или иной степени на значениях параметров принадлежащих ему характеристических линий. Подобные отступления от характеристичности представляют большой интерес для установления строения молекул. В табл. 22 в качестве примера приведены данные для частот линий, соответствующих колебаниям двойной связи $C=C$ в спектрах непредельных углеводородов с различным типом замещения. R_j — различные замещающие группы. Подобные сравнительно небольшие смещения частот позволяют установить по спектрам комбинационного рассеяния тип замещения. Использование наряду с частотами других параметров линий значительно расширяет возможности применения спектров комбинационного рассеяния для заключения о строении молекул.

Таблица 22

Частота колебаний двойной связи $C=C$ для различных непредельных углеводородов

Тип замещения	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	Тип замещения	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{R} \end{array}$	~ 1642	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{R}_1 \end{array}$	1655— 1660
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{R} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{R}_1 \end{array}$	~ 1650	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{R}_1 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{R}_2 \end{array}$	1670— 1680
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{R}_1 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	1670— 1675	$\begin{array}{c} \text{R} & & \text{R}_2 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{R}_1 & & \text{R}_3 \end{array}$	1670

Спектры комбинационного рассеяния, несмотря на сложность и своеобразие их закономерностей, дают богатый материал для заключений о структуре. В литературе имеются данные по характеристическим параметрам как отдельных молекул, так и целых групп соединений. Использование этих данных значительно облегчает качественный индивидуальный и групповой анализ смеси.

§ 76. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО СОСТАВА СМЕСИ

Для определения состава какой-либо пробы необходимо всем линиям ее спектра сопоставить соответствующие линии индивидуальных углеводородов, которые имеют температуры кипения в интервале температур выкипания пробы. При этом руководствуются тем, что чем больше количество данного компонента, тем интенсивнее представлены его

линии в спектре смеси, и что компоненты с более яркими линиями могут быть обнаружены при меньших концентрациях.

Спектр фракции уверенно расшифровывается при условии, что частоты его линий близко совпадают с частотами индивидуальных углеводов. Некоторое несопадение может вызываться как не вполне точным измерением спектра фракции, так и возможной неточностью табличных частот индивидуальных углеводов.

При успешной расшифровке спектра пробы все ее линии должны быть отнесены к спектрам индивидуальных веществ и, наоборот, все яркие линии спектров последних должны быть обнаружены в спектре пробы. Между тем в реальных условиях и то и другое часто не выполняется. В спектре пробы нередко оказываются лишние линии, в первую очередь повторение от других возбуждающих линий ртутного спектра, которые по той или иной причине неотфильтрованы. С другой стороны, в спектрах проб, особенно многокомпонентных, имеет место наложение линий разных веществ, причем нередко налагаются одна на другую самые яркие из них. Отсюда следуют весьма важные требования относительно учета повторений и наложений.

Когда спектр рассеяния возбужден синей линией ртути, то возможно повторение линий рассеяния благодаря тому, что спектр практически возбуждается тремя линиями 4358, 4348, 4339 Å. Расстояние между первой и второй 57 см^{-1} , между первой и третьей— 101 см^{-1} . Интенсивность второй из этих линий в обычных лампах ПРК составляет около 7%, а третьей—около 3% от основной, так что повторение наиболее интенсивных линий комбинационного рассеяния всегда возможно и может явиться источником серьезных ошибок. Поэтому наряду с положением линий в спектре необходимо также учитывать их относительную интенсивность и во всяком случае пометить те линии, которые могут быть повторениями.

Прежде чем приступить к сравнению спектра пробы со спектрами индивидуальных углеводов, рекомендуется внимательно посмотреть спектрограмму, вникая постепенно в ее особенности, чтобы еще до детальной расшифровки представить себе, какие углеводороды входят в состав пробы. В первую очередь отмечают, яркий ли спектр и резкие ли у него линии. Например, яркие линии в интервале $680\text{—}790\text{ см}^{-1}$ появляются при наличии углеводов с четвертичными атомами углерода. Очень диффузный спектр может свидетельствовать о большом числе компонентов в пробе. После общего обзора начинается детальная расшифровка: найденные частоты сопоставляются с частотами индивидуальных углеводов, температуры кипения которых приходятся на температурный интервал, лежащий на $\pm 5^\circ\text{C}$ по обе стороны от пределов выкипания данной фракции, так как индивидуальные углеводороды с близкими температурами кипения присутствуют обычно в нескольких фракциях.

Если таким образом не удастся расшифровать все линии, то надлежит привлечь к расшифровке углеводороды, отличающиеся по температуре кипения на $\pm 10^\circ\text{C}$ от границ исследуемой фракции. Линии, остающиеся нерасшифрованными, по всей видимости, принадлежат углеводородам, спектр которых, возможно, еще не изучен.

Спектры комбинационного рассеяния света изученных индивидуальных веществ имеются в виде табличных данных по классам соединений в отдельных книгах и монографиях.

При расшифровке спектров, как уже упоминалось выше, важным признаком является интенсивность комбинационных линий. Для качественного анализа недостаточно идентифицировать одну-две линии.

Таблица 23

Фракция Б-3

Т. кип. 128,0—143,0°

Результаты измерений		Этилбензол 136,19°		о-Ксилол 144,41°		м-Ксилол 139,10°		п-Ксилол 138,35°	
$\Delta\nu$, см^{-1}	$I_{\text{виз}}$	$\Delta\nu$	I_0	$\Delta\nu$	I_0	$\Delta\nu$	I_0	$\Delta\nu$	I_0
207	2					205	130		
231	4					230	190		
256	2			257	120				
279	3					279	39		
311	2							313	130
457	3							459	220
486	0—1	488*	32						
504	2			506	75				
515	4					517	100		
537	7					538	250		
582	5			582	240				
623	1	622	50						
644	1							645	110
727	8					726	490		
734	8			735	650				
776	3	771	95			770	11		
788	0							Следы толуола	
813	2							810	110
830	5							829	450
858	0			862	9				
		969	40	986	44				
1001	9	1005	460			1000	600		
1031	3	1032	100			1036	30		
1053	6			1052	300				
1096	2, д					1095	22		
1158	4, ш	1157	25	1159	33				
1070	3, ш					1177	22		
1205	6	1203	80					1205	360
1222	6			1223	250				
1250	7					1251	130		
1263	2					1267	30		
1310	0, ш							1313	23
				1372	11				
1378	7					1379	100	1379	100
				1384	90				

* Выделены линии, которые могут быть использованы для количественного анализа.

Важно идентифицировать несколько линий с правильным соотношением интенсивностей. Если соотношение интенсивностей нескольких линий предполагаемого углеводорода в данной фракции соответствует табличным данным, то это указывает на несомненность присутствия данного углеводорода. Нарушение соотношения интенсивностей может быть связано с наложением линий других входящих во фракцию углеводородов, или с ошибкой в расшифровке и заставляет с осторожностью отнестись к установлению данного вещества.

При проведении качественного анализа необходимо прежде всего убедиться в наличии наиболее интенсивной линии. Отсутствие этой линии в спектре свидетельствует о том, что данного компонента во фракции нет. При наличии в спектре самой интенсивной линии следует убедиться в присутствии следующих по интенсивности линий, ибо первая линия может, вообще говоря, принадлежать другому веществу. При наличии трех-пяти наиболее ярких и характерных линий с соответствующим соотношением интенсивностей, совпадающих с предполагаемым веществом, для дальнейшей расшифровки следует пользоваться полным спектром данного углеводорода.

После того как индивидуальный состав фракции качественно определен, устанавливается, какие из углеводородов могут быть определены количественно фотометрически или фотоэлектрически и по каким линиям; для этого требуется присутствие в спектре достаточно изолированных интенсивных линий. Желательно количественное содержание устанавливать также по нескольким линиям.

В табл. 23 в качестве примера приведена расшифровка смеси ароматических соединений.

§ 77. ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО АНАЛИЗА ПО МЕТОДУ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

В основе количественного анализа углеводородных смесей лежат следующие положения: 1) интенсивность линий комбинационного рассеяния данного компонента смеси пропорциональна числу молекул данного компонента в рассеивающем объеме; 2) интенсивность не зависит от присутствия других компонентов. Первое положение вытекает из природы комбинационного рассеяния. Второе есть следствие того обстоятельства, что межмолекулярные взаимодействия обычно весьма слабо влияют на внутримолекулярные колебания, проявляющиеся в линиях комбинационного рассеяния. Только в некоторых частных случаях межмолекулярное взаимодействие существенно влияет на интенсивность линий комбинационного рассеяния. Это влияние весьма значительно, например, при взаимодействиях групп $O-H$ или $N-H$ с окружающими молекулами, содержащими кислород, азот или фтор, т. е. в случае образования так называемой водородной связи. Оно иногда бывает заметным при взаимодействиях молекул с большими дипольными моментами. Но для громадного большинства интересных с практической стороны веществ, в частности для углеводородов, межмолекулярные влияния пренебрежимо малы. Поэтому спектр рассеяния углеводородных молекул оказывается независимым от состава смеси и остается неизменным при переходе от газообразного состояния к жидкому. Это обстоятельство очень упрощает задачу молекулярного спектрального анализа по методу комбинационного рассеяния света.

Таким образом, молекулярная концентрация данного углеводорода в смеси определяется из отношения интенсивностей линий этого углеводорода в смеси и в чистом веществе в одинаковом рассеивающем объе-

ме. При этом предполагается, что образование смеси не сопровождается контракцией объема — положительной или отрицательной, что обычно соблюдается достаточно точно.

Конечно, наиболее простой и в то же время наиболее точный метод состоял бы в сравнении интенсивности линий изученных компонентов данной смеси с интенсивностями линий чистых (100%-ных) образцов данного углеводорода путем регистрации их спектров в одинаковых условиях. Однако этот метод предполагает, что каждая спектральная лаборатория обладает всей коллекцией необходимых чистых углеводородов, что весьма затруднительно ввиду уникальности многих препаратов. К этому следует добавить, что такой метод регистрации спектров всех чистых веществ, компоненты которых определяются в данной смеси, связан с большой затратой времени и требует тщательного соблюдения постоянства режима лампы. Тем не менее в некоторых наиболее ответственных случаях, когда определяется содержание каких-либо компонентов, чистые образцы которых имеются в распоряжении исследователя, такой метод может быть рекомендован.

Но, как правило, индивидуальных углеводородов в распоряжении работающего нет, и приходится идти другим путем. Теория показывает, что при определенных и стандартных условиях наблюдения, которые будут оговорены далее, интенсивности линий рассеяния, как и их частоты, представляют собой параметры, которые характеризуют данный индивидуальный углеводород. Зная интенсивности линий всех индивидуальных веществ в единой шкале, достаточно иметь только один эталонный углеводород и сравнивать линии компонентов в спектре смеси только с его спектром, чтобы определить количественный состав смеси. Таким образом, сразу отпадают оба недостатка первого метода.

Сравнение линий пробы и эталона можно осуществить по-разному. Первый вариант, о котором только что шла речь, — последовательная съемка спектров пробы и эталона. Другой вариант — так называемый метод «присадок» или «внутреннего стандарта». К анализируемой фракции добавляется определенное количество вещества, обладающего небольшим числом интенсивных линий комбинационного рассеяния, например бензола, циклогексана, четыреххлористого углерода. Преимущества этого варианта состоят в том, что можно снимать вдвое меньше спектров, чем при первом варианте, причем небольшие колебания режима лампы и времени экспозиции не играют роли.

Но этому второму варианту присущи также очень серьезные недостатки, которые сильно ограничивают возможность его применения. В первую очередь, линии присадки не должны накладываться на линии пробы, что трудно выполнить при сколько-нибудь сложном спектре последней. Так как при переходе от одной фракции к другой спектр, вообще говоря, меняется, то может оказаться, что и присадку надо менять. Очевидно также, что пробы и присадки не должны взаимодействовать между собой. Кроме того, присадки и пробы должны быть точно взвешены. В результате добавления присадки проба загрязняется и дальнейшее ее использование требует предварительной очистки.

Метод последовательной съемки спектра пробы и эталона, свободный от перечисленных недостатков, является, таким образом, более универсальным и может быть рекомендован в большинстве случаев. Поэтому в дальнейшем будет подробно обсуждаться именно этот метод.

Необходимо подчеркнуть, что интенсивность спектральных линий не является такой же абсолютной характеристикой, как частота. Интенсивность линии рассеяния представляет собой относительную величину,

которую получают путем сравнения при определенных условиях с какой-то линией, принятой в качестве эталона.

Разные исследователи пользуются в своих работах разными эталонами. Иногда сравнивают интенсивности с линией 313 см^{-1} CCl_4 , интенсивность которой принята за 100, в других случаях за единицу интенсивности принимают линию 459 см^{-1} CCl_4 . Относительные интенсивности других линий называют при этом «коэффициентами рассеяния». В общем выбор CCl_4 в качестве эталонного вещества не вполне удачен: контуры его линий крайне не типичны, ибо они осложнены изотопическим эффектом. Это относится в первую очередь к линии 459 см^{-1} .

Другие исследователи в качестве эталона выбирают линию 802 см^{-1} циклогексана, интенсивность в максимуме которой принимается за 250 условных единиц.

§ 78. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ФОТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ПОМОЩЬЮ ТАБЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ

Общие сведения. В настоящее время различными лабораториями накоплен материал, характеризующий спектры большого числа индивидуальных веществ. В частности, большой материал собран в монографии Г. С. Ландсберга, П. А. Бажулина, М. М. Сушинского по чистым углеводородам парафинового, нафтенowego, ароматического, олефинового и других рядов. В приведенной монографии углеводороды в основном являются составными компонентами нефтяных фракций (бензинов).

Интенсивности в максимуме всех линий исследованных углеводородов определены методом фотографической фотометрии и даны в единой шкале, где интенсивность линии циклогексана 802 см^{-1} принята равной 250. Эта линия, правда, имеет недостаток — исключительную резкость по сравнению с другими. Но она достаточно интенсивна, изолирована, т. е. свободна от наложения соседних линий и расположена в удобной части спектра — примерно в середине всех аналитических линий.

Кроме того, в указанной монографии приводятся интегральные интенсивности линий, полученные фотоэлектрическим методом и выраженные в единой шкале, а также ширины линий, измеренные косвенным методом по величине I_0 и I_∞ и в ряде случаев степени деполаризации линий. При сравнении интегральных интенсивностей линий индивидуальных веществ интенсивность линии 802 см^{-1} циклогексана принята равной 500. Эти данные могут быть широко использованы для решения аналитических и структурных задач.

Выбор ширины щели при измерении I_0 . Как известно, спектральная линия представляет собой изображение щели. В связи с этим важно выяснить, как влияет ширина щели спектрографа на величину I_0 .

Известно, что при изменении ширины щели освещенность данного участка фотопластинки меняется различно в зависимости от того, имеет ли свет, освещающий щель, линейчатый или сплошной спектр. В случае линейчатого спектра при расширении щели увеличивается световой поток, входящий в прибор, но во столько же раз увеличивается и площадь изображения щели, т. е. освещенность изображения, а следовательно, и его почернение остаются неизменными. В случае же сплошного спектра ширина изображения остается неизменной, ибо на пластинке изображается сплошная полоса, захватывающая все длины волн, входящих в состав света, дающего сплошной спектр; поток же растет пропорционально ширине щели, соответственно растет также почернение. Зависимость $I_{\text{макс}}$ от ширины щели рассматривалась раньше (§ 68) и изображена на рис. 139.

Из кривых рис. 139 видно, что при изменении ширины щели в интервале *I* интенсивности в максимуме широкой и узкой линий меняются одинаково, отношение интенсивностей этих линий остается постоянным. В интервале *II* интенсивность в максимуме узкой линии достигла наибольшего возможного значения (и численно равна интегральной), интенсивность широкой линии продолжает расти. Ясно, что в этом интервале отношение интенсивностей этих линий будет меняться с шириной щели. За пределами интервала *II* интенсивности обеих линий достигли наибольших значений и отношение их опять постоянно и равно отношению интегральных интенсивностей.

Кривые рис. 139 могут служить известным критерием при выборе ширины щели, причем наиболее благоприятными с точки зрения постоянства отношения интенсивностей являются области *I* и *III*. Для спектров, где большинство линий узкие (например, спектр железа), ширина щели почти всегда превосходит ширины линий, т. е. мы находимся в области *III*. В спектрах рассеяния дело обстоит сложнее. Действительно, ширины линий этих спектров лежат в интервале от 1—2 до 20 см^{-1} и более. Расстояния между линиями даже в спектрах индивидуальных углеводородов могут составлять всего лишь 5—7 см^{-1} , а в спектрах смесей линии могут располагаться еще ближе друг к другу; именно близость или «наложение» линий ограничивает возможность анализа большого числа компонентов. Поэтому если ориентироваться по самым широким линиям, то область *III* неприменима, ибо в этом случае надо раскрыть щель так, чтобы ее ширина на спектре была больше самой широкой линии. Но при этом будут расширяться все линии спектра; при этом если расстояния между двумя линиями меньше ширины щели, то они сольются в одну. Таким образом, расширение щели приводит к потере разрешения.

Практически ширину щели выбирают в конце области *I* для узких линий, таких, как 992 см^{-1} бензола или 802 см^{-1} циклогексана. При этом одновременно достигаются некоторые оптимальные условия как для разрешения близких линий, так и для потерь интенсивности широких линий. В то же время для большинства узких и широких линий такая ширина щели соответствует области, где отношение интенсивностей не зависит (в некоторых пределах) от ширины щели.

Учет других искажающих факторов, влияющих на соотношение интенсивностей линий. Другим весьма важным параметром линии рассеяния является ее состояние поляризации. Известно, что свет различной поляризации может быть по-разному ослаблен при прохождении через спектрограф, ибо в зависимости от поляризации он в различной степени отражается при падении на грани призм. Следовательно, и различно поляризованные линии будут по-разному ослаблены данным спектрографом. А это может повести к тому, что если табличные интенсивности получены с помощью призмленного спектрографа, то при переходе к дифракционному спектрографу, где условия отражения иные, чем в призмленном, отношение интенсивностей различно поляризованных линий будет отличаться от табличных.

Однако если свет, падающий на щель, естественный, то при любом приборе роль различной степени деполаризации линий не может проявиться. Существенно, чтобы осветитель не поляризовал рассеянный свет. Как показали специальные опыты, световые пучки, соответствующие различно поляризованным линиям, при многократном отражении от стенок стандартного эллиптического осветителя практически полностью деполаризуются.

При воспроизведении табличных данных необходимо также учесть

влияние источника света на соотношение интенсивностей узких и широких линий в спектре и искажающее действие сосуда при сравнении интенсивностей линий пробы и эталона (гл. 13, § 62, 64).

Прежде чем приступить к количественным анализам, следует проверить, насколько точно соблюдаются табличные отношения интенсивностей широких и узких линий, например, по спектру циклогексана (или толуола). В случае значительных отклонений необходимо несколько изменить ширину щели спектрографа или режим лампы, учитывая высказанные выше соображения.

Некоторые особенности фотопластинки как приемника излучений. В разделе I рассмотрены основные свойства фотопластинки. Однако необходимо более подробно разобрать некоторые ее особенности при регистрации слабых световых потоков.

Как известно, равные почернения достигаются не при условии $I_1 t_1 = I_2 t_2$, а при условии $I_1 t_1^p = I_2 t_2^p$, причем Шварцшильд полагал, что показатель p является постоянной величиной для данного сорта пластинок. Но более поздние исследования показали, что p в свою очередь зависит от I и t . При t порядка 10^{-5} сек и меньше $p=1$. Затем p возрастает и достигает максимума, когда t меняется в пределах $0,01 \div 1$ сек. С дальнейшим увеличением длительности выдержки t p убывает. Это значит, что чувствительность фотослоя зависит от времени действия света и его интенсивности. Чем слабее линия, тем менее чувствителен фотослой. Другими словами, фотослой, который номинально обладает высокой чувствительностью (а время экспозиции при испытании стандартных пластинок составляет $1/20 - 1/30$ сек), может оказаться мало чувствительным при регистрации слабых линий спектров комбинационного рассеяния.

Вместе с изменением светочувствительности фотослоя при сильно различающихся временах экспозиции происходит также деформация характеристической кривой. Вследствие этого, если, например, снять две спектральные линии с выдержкой t_1 , а марки интенсивностей — с выдержкой t_2 , которая сильно отличается от t_1 , затем построить по этим маркам характеристическую кривую и по ней определить отношение интенсивностей линий, то найденное отношение (не равное единице) может оказаться неверным.

Отсюда следует, что длительности экспонирования сравниваемых линий и марок интенсивностей не должны сильно отличаться друг от друга. Считается, что отношение этих времен не должно превосходить пяти-десяти, лучше когда оно меньше (например, 3—5); в этом случае не происходит заметного изменения фактора контрастности*.

Оказывается также, что если освещать фотографический слой светом одинаковой интенсивности, но один раз непрерывно, а второй с перерывами, то в результате формы кривых почернения могут быть различными. Не вдаваясь в детали, отметим, что в случае освещения с перерывами показатель Шварцшильда p зависит не только от I и t , но также от длительности одного светового импульса и соотношения между длительностью импульса и паузы. В результате в этом случае чувствительность фотослоя, а также форма характеристической кривой могут быть иными, чем при непрерывном освещении. Поэтому не рекомендуется, например, возбуждать спектр рассеяния прерывистым источником (ртутной лампой, питаемой переменным током) и при этом для

* Следует заметить, что допустимая разница длительности выдержек спектров и марок зависит также от состава проявителя. Поэтому необходимо при изменении условий работы делать контрольные снимки спектров и марок с разным соотношением выдержек.

получения марок интенсивностей пользоваться непрерывным освещением (лампой накаливания), даже если она питается от переменного тока, ибо интенсивность ртутной лампы (газовый разряд) быстро следует за силой тока, падает до нуля 100 раз в секунду, тогда как для лампы накаливания колебания интенсивности благодаря тепловой инерции нити сглажены.

Обычно удобнее работать в области нормальных почернений, потому что ошибки построения прямолинейного участка и определения на этом участке отношения интенсивностей наименьшие. При этом меньше всего бывают и случайные ошибки, связанные с зернистостью фотоэмульсии. В случае необходимости можно пользоваться, например, и областью недодержек, только это приведет к большой ошибке.

Сравниваемые по одной и той же кривой почернений линии должны быть, строго говоря, очень близко расположены друг к другу на спектре, т. е. мало различаться по длине волны. Это требование связано с тем, что

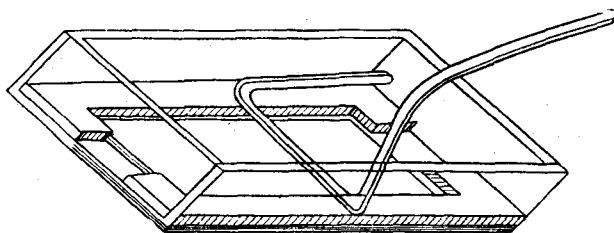


Рис. 148. Кювета для проявления

спектральная чувствительность фотографических слоев неравномерна и особенно значительно меняется в видимой области. Для учета различной чувствительности фотопластинок при исследовании далеко расположенных линий рассеяния на пластинку обычно фотографируют источник света с известным распределением интенсивности по спектру. Всего удобнее использовать этот же источник и для нанесения марок интенсивностей.

Следует отметить, что максимальное расстояние между линиями, отношение интенсивностей которых можно определить по одной характеристической кривой, построенной для средней длины волны, зависит от области спектра и степени неоднородности фотослоя. Проявление должно производиться в строго стандартных условиях (состав проявителя, температура и время проявления). Из многообразных рецептов проявителя следует остановиться на проявителях средней контрастности. Такие проявители не должны содержать больших количеств бромистого калия, который, ослабляя процесс вуалирования, препятствует вместе с тем выявлению слабых линий.

Время проявления выбирается для каждого сорта пластинок в зависимости от проявителя.

Необходимо поддерживать постоянную температуру проявления около 18—20°C, что особенно важно в случае преобладания гидрохинона, когда проявитель очень чувствителен к температуре. Во время проявления надо энергично перемешивать проявитель, чтобы его концентрация над всей проявляемой поверхностью фотопластинок была одинаковой. На рис. 148 показана кювета, где перемешивание осуществляется стеклянной палочкой специальной формы, скользящей по направляющим на расстоянии 0,5 мм от поверхности эмульсии. Если же покачивать кювету, как это делают обычно, то края пластинок проявятся сильнее, чем ее середина.

Съемка спектров при количественном анализе. Съемка спектров при количественных измерениях должна производиться при строго постоянных условиях. В первую очередь это относится к режиму и длительности выдержки и могло бы в принципе быть достигнуто наиболее просто и удобно при одновременной съемке пробы и эталона. Соответствующий осветитель приведен на рис. 149.

При работе с обычными осветителями пробы и эталоны фотографируют поочередно при строго одинаковых экспозиции и режиме ламп.

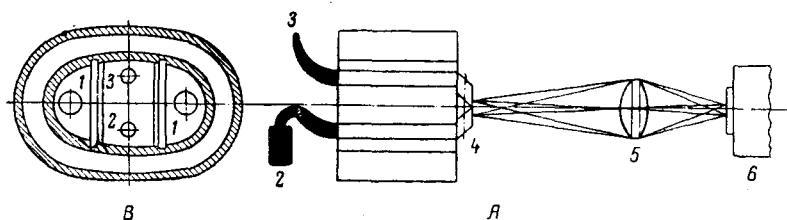


Рис. 149. Одновременная съемка эталона и образца. А—схема; В—разрез двухлампового осветителя: 1—источник света; 2—кювета с эталоном; 3—кювета с образцом; 4—поворотные призмы; 5—конденсор; 6—спектрограф

На одну пластинку снимают по 2—3 спектра пробы попеременно со столькими же спектрами эталона, а сверху и снизу — марки интенсивностей (рис. 150). Последние проще всего получить при помощи ступенчатого ослабителя.

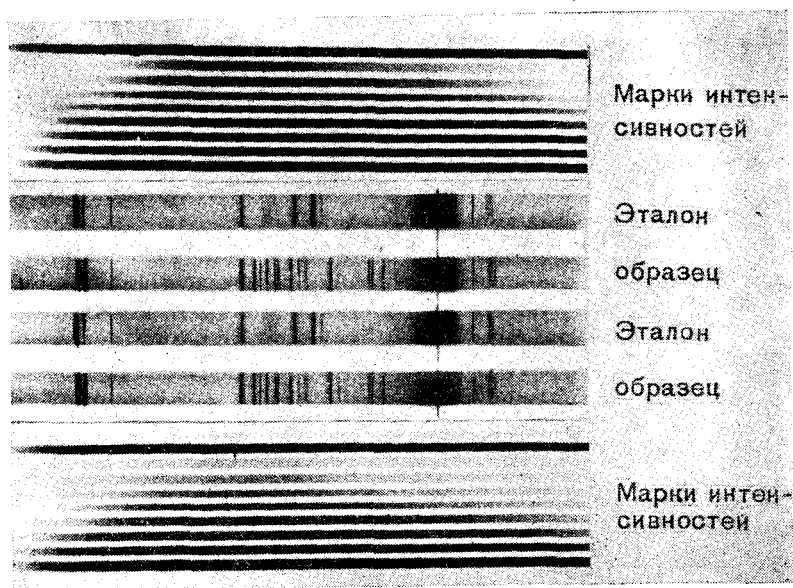


Рис. 150. Расположение спектров эталона и образца на фотопластинке

Надо иметь в виду, что края фотопластинки проявляются более энергично вследствие того, что проявляющий раствор проникает в толщу эмульсии не только с поверхности, но и дополнительно с торца.

Поэтому рабочие части спектров и марок интенсивностей не следует располагать на пластинке близко к ее краям.

Для получения более надежных результатов лучше иметь не менее двух пластинок.

Как уже упоминалось, основным эталоном интенсивностей является линия $\Delta\nu=802\text{ см}^{-1}$ циклогексана. В табл. 24 приведены интенсивности наиболее ярких линий циклогексана в области до 1500 см^{-1} .

Таблица 24

Циклогексан

Частота $\Delta\nu$, см^{-1}	Интенсивность I_0
802	250
1029	105
1267	90
1445	85

Таблица 25

Метилциклогексан

Частота $\Delta\nu$, см^{-1}	Интенсивность I_0
408	19
446	30
546	27
770	115
845	31
974	26
1033	47
1089	13
1164	28
1250	25
1266	35
1306	10
1344	16
1443	52
1460	50

Для анализа смесей представляет-ся более удобным такой эталонный спектр, который имел бы большее число линий, в том числе и значительно меньшей интенсивности. В качестве такого углеводорода при анализе некоторых фракций бензинов может служить метилциклогексан (табл. 25), а для ароматических фракций — толуол (табл. 26).

В табл. 27 приведены также интенсивности линий CCl.

Источник света для получения марок интенсивностей. Согласно сказанному в предыдущем разделе, такой источник должен быть:

1) переменным по интенсивности, с частотой, близкой к частоте ртутной лампы;

Таблица 26

Толуол

Частота $\Delta\nu$, см^{-1}	Интенсивность I_0
217	130
521	96
786	250
1004	500
1031	120
1156	40
1211	110
1605	90

Таблица 27

Четыреххлористый углерод

Частота, $\Delta\nu\text{см}^{-1}$	Интенсивность I_0
217	340
314	390
459	400
760	72
790	71

2) непрерывным по спектру, поскольку сравниваемые линии могут находиться в любом месте спектра;

3) достаточно интенсивным в области спектра $4300\text{—}5200\text{ Å}$;

4) должно быть известно распределение интенсивности по спектру.

Указанным требованиям удовлетворяет свечение флуоресценции, например, водного раствора сернокислого хинина (сернокислого хинина $5 \cdot 10^{-5}\text{ г/мл}$ с добавкой серной кислоты $5 \cdot 10^{-5}\text{ г/мл}$).

Распределение интенсивности в спектре флуоресценции этого раствора дано в табл. 28.

Для контроля кривой распределения интенсивности полученного раствора следует с помощью этого раствора тщательно определить соотношение интенсивностей линий эталонов — толуола (табл. 26) и циклогексана (табл. 24). Если расхождение с табличными данными не имеет систематического характера, то можно пользоваться данными табл. 28. В случае систематических расхождений необходимо внести поправку в ход кривой, составленной по табл. 28, распределения интенсивности флуоресцирующего вещества.

Раствор указанной концентрации должен храниться в темном месте. Срок годности раствора 3—4 месяца. Смена флуоресцирующего вещества в сосуде должна производиться не реже одного раза в неделю. Возбуждение флуоресцирующего вещества производят через свето-фильтр линией Hg 3650Å.

Таблица 28

Распределение интенсивности M в спектре флуоресценции сернокислого хинина

От 4358 Å, см ⁻¹	M	От 4358 Å, см ⁻¹	M	От 4358 Å, см ⁻¹	M
		0	87,2	2000	84,0
		100	89,6	2100	81,6
—1767	23,7	200	92,0	2200	79,0
—1700	25,4	300	94,0	2300	76,2
—1600	28,4	400	96,0	2400	73,2
—1500	32,2	500	97,6	2500	70,2
—1400	36,2	600	98,7	2600	67,2
—1300	40,2	700	99,4	2700	64,2
—1200	44,0	800	100,0	2800	61,0
—1100	48,0	900	99,8	2900	57,8
—1000	51,8	1000	99,6	3000	54,8
—900	55,6	1100	99,2	3100	51,6
—800	59,4	1200	98,4	3200	48,8
—700	63,0	1300	97,5	3300	46,0
—600	66,8	1400	96,2	3400	43,4
—500	70,6	1500	94,8	3500	40,8
—400	74,4	1600	93,0	3600	38,6
—300	78,0	1700	91,0	3700	36,6
—200	81,2	1800	88,8		
—100	84,2	1900	86,4		

Для учета зависимости чувствительности фотопластинки с длиной волны нужно интенсивность каждой линии, полученную по своей характеристической кривой, помножить на величину, пропорциональную относительной интенсивности спектра флуоресценции при данной длине волны.

Освещение ступенчатого ослабителя. Применение ступенчатого ослабителя для получения марок почернения предполагает, очевидно, что в отсутствие ослабителя щель спектрографа освещена равномерно. Источником освещения может служить флуоресцирующий столб раствора сернокислого хинина, который наливают в большой стандартный сосуд и помещают в осветитель. Необходимо добиваться равномерного освещения щели по высоте и резкого изображения ступенчатого клина. Последнее достигается диафрагмированием конденсора, так как в этом случае учитывается «глубина резкости».

Фотографируют спектр флуоресценции (без ослабителя). Равномерность почернений по высоте проверяют на микрофотометре.

При правильно снятых марках интенсивностей самые плотные ступеньки должны быть плотнее самой плотной линии спектра, которую собираются мерить, а наименее плотные — слабее фона на спектре. Поскольку время экспозиции марок нельзя варьировать в широких пределах, устанавливают правильный режим съемки марок, меняя ширину щели спектрального аппарата.

Микрофотометрирование линий рассеяния. Работа производится следующим образом. Делаются отсчеты по шкале гальванометра:

а) i_{λ} для исследуемой линии комбинационного рассеяния (по максимуму почернения);

б) i_{ϕ} для фона справа и слева от данной линии, и если эти отклонения гальванометра не сильно различаются между собой, то находится среднее значение фона;

в) для вуали пластинки выше и ниже спектра против линий $i_{0,\lambda}$ и фона $i_{0\phi}$;

г) для всех марок интенсивностей на спектре флуоресценции в местах, лежащих против данной линии комбинационного рассеяния, т. е. соответствующих той же длине волны, а также для вуали.

Описанные операции проделываются с каждой линией, выбранной для количественного анализа фракций, и с соответствующими линиями стандартных углеводов. Следует остановиться на измерении фона, который является наиболее неопределенным элементом и может служить источником больших ошибок.

Фон в окрестности изолированной линии измеряют на таких расстояниях от максимума, где интенсивность фона перестает систематически спадать. Надо в то же время исключить неоднородность почернения пластинки, усреднив фон на некотором участке спектра.

Дело обстоит сложнее с учетом фона в окрестности частично налегающих линий. Если эти линии принадлежат одному веществу, то их интенсивность обычно измеряется без учета наложения так же, как у изолированной линии.

Частичное наложение линий, которые еще разрешимы на микрофотометре, может быть учтено при некоторых предположениях. На рис. 151 изображены две налегающие линии. Пунктиром показаны обращенные друг к другу части контуров. Предположение состоит в том, что контур каждой из линий симметричен. Тогда в грубом приближении на максимум линии I налагается интенсивность в точке 2 крыла линии II; которая находится на расстоянии l (l — расстояние между обеими вершинами) от максимума II. Соответственно на максимум линии II налагается интенсивность крыла линии I в точке 1.

Для более сложных случаев трудно дать простые и однозначные приемы учета фона. Во всяком случае было бы неверно учитывать фон в седле между близкими вершинами.

При пользовании регистрирующим микрофотометром необходимо правильно выбирать скорость записи спектра, чтобы наблюдаемые контуры линий не искажались. Время прохождения контура линии перед щелью микрофотометров должно быть согласовано с постоянной времени регистрирующей системы (гальванометра).

Вычисление интенсивностей линий. Кривые почернения строятся

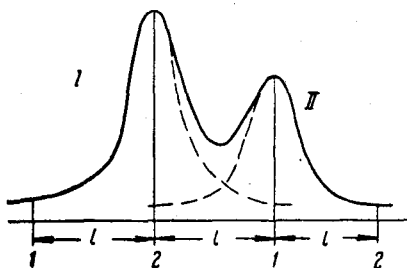


Рис. 151. Разделение контуров двух близких линий

для каждой измеренной линии. С этой целью по оси абсцисс откладываются $\lg T$, где T — пропускание ступеньки ослабителя, соответствующее измеряемой марке, а по оси ординат $S = \lg \frac{i_0}{i}$, где, согласно предыдущему разделу, i_0 — отклонение гальванометра, соответствующее вуали пластинки, i — измеряемому почернению.

Если вуаль пластинки однородна, то можно ограничиться измерением величин i и построением кривой $S = -\lg i$. При фотометрировании рекомендуется использовать логарифмическую шкалу микрофотометра.

Пользуясь кривой почернения, находят логарифмы интенсивности линии комбинационного рассеяния (лежащей на фоне) и интенсивности фона в окрестности линии, а затем и самые интенсивности. Разность этих последних величин дает число k , характеризующее интенсивность измеряемой линии комбинационного рассеяния I_k по отношению к интенсивности соответствующего места спектра флуоресценции. Продолжая ту же операцию для линии стандартного вещества, находят аналогичное число σ , характеризующее интенсивность линии стандартного вещества I_σ (см. табл. 28) также по отношению к интенсивности соответствующего места спектра флуоресценции.

Интенсивность исследуемой линии I_k в принятой в таблицах шкале вычисляется по формуле

$$I_k = I_\sigma \cdot \frac{k}{\sigma} \cdot \frac{M_k}{M_\sigma} = k M_k \cdot \frac{I_\sigma}{\sigma M_\sigma}, \quad (14.1)$$

где M_k и M_σ — множители, учитывающие изменения интенсивности при переходе от местоположения линии I_k к местоположению I_σ ; множители M_k и M_σ определяются по табл. 28.

Когда частоты у линий с интенсивностями I_k и I_σ мало отличаются между собой, то множители M_k и M_σ очень близки друг к другу.

Для получения большей точности необходимо множитель $\frac{I_\sigma}{\sigma M_\sigma}$,

общий для всего снимка, находить по нескольким линиям стандартного вещества и брать из них среднее. В случае применения метода присадок, если измеренная интенсивность линии компонента смеси есть k , интенсивность линии присадки n , табличное значение интенсивности этой линии присадки I_n и объемная концентрация присадки C_n , то интенсивность искомой линии I_k в исследуемой фракции (без присадки) в общей шкале равна

$$I_k = \frac{k I_n \cdot C_n M_k}{n (1 - C_n) M_n}, \quad (14.2)$$

где M_k и M_n определяются по табл. 28, как было описано выше.

Вычисление концентрации компонентов смеси. Для каждой фракции должно быть получено и профотометрировано 3—4 (и более) спектра. В отдельных случаях (серийные измерения, плавно меняющиеся фракции) можно ограничиться двумя спектрами, полученными на разных пластинках. Найденные значения интенсивностей данной линии, полученные по разным снимкам, усредняются и определяется средняя ошибка результата. При больших расхождениях делаются повторные снимки.

Определение весовой концентрации данного вещества во фракции в процентах производится по следующей формуле:

$$C = \frac{I_k \cdot d}{I_0 \cdot d_\Phi} \cdot 100, \quad (14.3)$$

где I_k — найденная интенсивность линии комбинационного рассеяния во фракции; I_0 — интенсивность той же линии в чистом веществе (табличное значение интенсивности); d_ϕ — удельный вес фракции; d — удельный вес индивидуального вещества, которому принадлежит изучаемая линия.

Вследствие неизбежных ошибок определения сумма концентраций всех углеводородов может быть отлична от 100% (на 5—10%).

Пусть измеренные концентрации отдельных компонентов равны $C'_1, C'_2 \dots$ и $\Sigma C'_i \neq 100$, тогда более правильное значение концентрации

C_i находится по формуле $C_i = \frac{C'_i}{\Sigma C'_i} \cdot 100$. В качестве дополнительного

контроля полученных результатов можно воспользоваться аддитивностью удельных объемов и коэффициентов рефракции. Если концентрации компонентов фракции C_1, C_2, C_3, \dots удельные веса этих компонентов $d_1, d_2, d_3 \dots$ и удельный вес фракции d_ϕ , то

$$\frac{1}{d_\phi} = \frac{C_1}{d_1} + \frac{C_2}{d_2} + \dots \quad (14.4)$$

Таким же образом можно воспользоваться коэффициентом рефракции, определяемым формулой

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}, \quad (14.5)$$

где n — показатель преломления, d — удельный вес. Если $R_1, R_2, R_3 \dots$ — рефракции компонентов фракции, R_ϕ — рефракция фракции, то

$$R_\phi = C_1 R_1 + C_2 R_2 + \dots \quad (14.6)$$

Показатель преломления и удельный вес фракции следует определять с точностью до 0,0001. Соответствующие величины для чистых компонентов даны в таблицах.

Отступления от формул (14.4) и (14.6), выходящие за пределы точности метода, свидетельствуют о допущенной ошибке анализа. В этом случае необходимо пересмотреть полученные данные анализа.

Точность и чувствительность метода. Точность и чувствительность анализа по спектрам комбинационного рассеяния зависят от природы углеводородов, входящих в состав фракций, их числа и относительного содержания.

Ориентировочные данные, характеризующие чувствительность и точность анализа бензинов, приведены в табл. 29. Эти данные взяты из опыта и относятся к тому случаю, когда выполнены описанные выше условия физико-химической подготовки фракций, съемки и обработки их спектров, а интенсивности измерены на трех независимых снимках.

Таблица 29

Точность и чувствительность молекулярного анализа

Класс углеводорода	Относительная ошибка анализа при условии, что получаемый углеводород составляет около 1/4 содержания фракции, %	Минимальное содержание вещества, доступное для обнаружения, %
Парафины нормальные . .	15—30	10—15
Парафины разветвленные	10—20	5—10
Нафты	10—20	3—5
Ароматика	5—10	1—2
Алкены	10—15	1—3

Можно ожидать повышения точности и чувствительности анализа по спектрам комбинационного рассеяния при применении спектрографов с большой угловой и линейной дисперсией, ламп низкого давления (с малым фоном), а также при замене фотографической регистрации фотоэлектрической.

§ 79. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Наряду с точными методами количественного анализа, описанными выше, возможно упрощенное определение содержания того или другого компонента в смеси путем визуальной оценки почернений соответствующих линий. Таким образом можно ускорить анализ в тех случаях, когда не требуется высокая точность. Кроме того, визуальная оценка может оказаться весьма полезной, если вещество представлено в спектре комбинационного рассеяния изучаемой смеси относительно слабыми линиями. Измерение интенсивностей таких линий обычным способом, с помощью микрофотометра, связано с большими погрешностями. Визуальный метод оценки почернений в этом случае может оказаться полезным, а иногда и предпочтительным.

Ниже описываются некоторые приемы подобных полуколичественных определений.

1. На одну и ту же пластинку наносятся при одних и тех же условиях и с одинаковыми длительностями выдержек спектры исследуемой фракции и какого-либо стандартного углеводорода или надлежащим образом подобранной смеси, интенсивности линий которой предполагаются известными. Снимки располагают возможно ближе один к другому. Интенсивности линий стандартного углеводорода или смеси должны быть по возможности близки к интенсивностям линий исследуемой фракции. Отыскав в спектре стандартного углеводорода или смеси линию, почернение которой по визуальной оценке равно почернению какой-то линии в спектре исследуемой фракции, можно оценить интенсивность этой линии по общей шкале и тем самым обычным способом найти концентрацию соответствующего компонента во фракции.

Для более точного определения интенсивностей этим методом сравниваемые линии должны находиться на примерно одинаковом фоне и мало отличаться по длине волны (не более чем на $150\text{--}250\text{ см}^{-1}$).

2. Пусть один из компонентов изучаемой смеси находится в таком большом количестве или обладает столь интенсивными линиями, что определение его содержания обычным способом не представляет труда. Тогда, определив содержание первого компонента в смеси (по интенсивным линиям), можно легко вычислить интенсивность его более слабых линий в спектре смеси по табличным данным и использовать этот углеводород в качестве внутреннего стандарта. Для сравнения могут быть также использованы повторения интенсивных линий от возбуждающих 4358 и 4339 Å , зная отношения их интенсивностей. Применяя прием, описанный в п. 1, мы легко найдем интенсивности линий других компонентов, а, следовательно, по данным об интенсивностях линий — и их содержание в смеси. Предлагаемый метод не требует никаких специальных съемок или измерений, а лишь внимательного изучения готового снимка. Поэтому, не претендуя на универсальность, он может оказаться весьма полезным.

3. В некоторых случаях для получения количественного анализа может оказаться полезным метод присадок, описанный выше. Используя метод присадок для визуальных оценок интенсивностей, необходимо иметь в виду, что так же, как и в описанных выше методах 1 и 2, линия

присадки и линии фракции должны быть близки по интенсивностям и расположены близко друг к другу по спектру. В остальном анализ производится подобно тому, как это описано в методе 2.

§ 80. ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО АНАЛИЗА

Для регистрации спектров комбинационного рассеяния в настоящее время применяются фотоэлектрические методы. Фотоэлектрическая регистрация имеет существенные преимущества перед фотографической. Увеличивается точность измерений, значительно сокращается время регистрации спектра, так как исключаются промежуточные звенья, такие, как обработка фотопластинок, фотометрирование и др. Имеется возможность непрерывного наблюдения за интенсивностью линий, что существенно, например, при решении проблемы контроля производства. Фотоэлектрические методы могут быть широко использованы в нефтеперерабатывающей и химической промышленности при определении индивидуального углеводородного состава бензинов. Фотоэлектрические методы позволяют проводить экспресс-анализ по спектрам комбинационного рассеяния. В этом случае на входную щель спектрографа выводится определенная линия, соответствующая исследуемому веществу. Измеряя интенсивность этой линии на самописце для различных образцов, можно очень быстро провести количественное определение соответствующего компонента. Подобные же установки могут быть использованы для автоматического контроля процесса производства различных продуктов (исходных продуктов полимеров и т. п.). В этом случае непрерывно записывается интенсивность аналитической линии и по ней следят за содержанием продукта.

Все приемы качественного и количественного анализов, описанные выше для фотографического метода, применимы и при фотоэлектрической регистрации спектра. Необходимо только учесть некоторые особенности записи спектра.

Для качественного анализа необходимо точное знание частоты линий и полуколичественное представление об интенсивности. Зная положение линии на спектрограмме относительно делений барабана длин волн, можно рассчитать ее частоту (или длину волны). Деления барабана длин волн обычно автоматически через определенные интервалы наносятся на спектрограмму в виде реперных линий. Барабан длин волн (реперные линии) заранее градуируется с помощью спектров с известными частотами линий. Фотоэлектрическая запись спектра сразу же позволяет судить и об интенсивности линии по величине сигнала.

При количественном анализе необходимо измерить интенсивности линий. Фотоэлектрическая запись спектра коренным образом облегчает их определение, поскольку сигнал на выходе прибора обычно прямо пропорционален световому потоку, попадающему в спектрометр. Проверку линейности между световым сигналом на входе спектральной установки и электрическим сигналом на выходе можно произвести следующим образом. Освещают щель монохроматора хорошо стабилизированным источником света со сплошным фоном (лампочка накаливания или люминесценция хининсульфата). Ширину входной щели оставляют постоянной, а световой поток, падающий на фотоумножитель, изменяют с помощью раскрытия выходной щели. Если преобразование светового сигнала и усиление происходят линейно, то между сигналом на выходе установки и раскрытием щели должна существовать линейная зависимость. При этом режим работы установки (усиле-

ние) и величины световых потоков следует выбирать близкими к условиям записи спектров комбинационного рассеяния.

Сравнение интенсивностей линий, заметно отличающихся по длинам волн, можно производить только в том случае, если известна чувствительность спектральной установки в различных частях спектра. Для измерения спектральной чувствительности прибора необходимо иметь источник света с известным распределением энергии по спектру $M(\nu)$. Для этого, как и в фотографической методике, удобно использовать люминесценцию хининсульфата (§ 78, табл. 28). Если записать сплошной спектр люминесценции с постоянной геометрической шириной щели спектрометра, то можно построить кривую спектральной чувствительности: $K = \frac{M_{\text{ист}}}{M_{\text{набл}}} = f(\nu)$. При использовании кривой $K = f(\nu)$

для расчета интенсивностей в максимуме линий комбинационного рассеяния необходимо, чтобы эти линии также были записаны с одинаковой геометрической шириной щелей спектрометра. Для правильной записи контуров линий и правильной передачи их соотношения интенсивностей при фотоэлектрической регистрации время прохождения ширины наблюдаемого контура линии мимо выходной щели монохроматора должно быть во много раз (8—10 раз) больше постоянной времени регистрирующего прибора.

Ширина щелей спектрометра выбирается в зависимости от того, какие интенсивности используются для анализа: в максимуме линии, интегральные или промежуточные значения (§ 68, рис. 139).

Напряжение на фотоумножителе следует выбирать пониженное (~600 в), а усиление такое, чтобы при выбранных величинах щелей сигнал имел достаточную для измерения величину. При этих условиях обычно получается наилучшее соотношение между величиной сигнала и шумом. Для каждого фотоумножителя существует свое оптимальное напряжение питания, которое можно найти по отношению сигнала к шуму. Вопрос о выборе величины рабочих кювет и способе их фокусировки с помощью конденсорной системы специально был рассмотрен ранее (§ 64, 65).

Как и при фотографическом методе (§ 78), количественный анализ лучше всего проводить по интенсивностям в максимуме линий. При этом получаются наилучшие условия для разрешения записанных линий. В качестве табличных данных для проведения анализа можно использовать интенсивности I_0 , полученные на приборе ИСП-51 фотографическим методом. Но при этом необходимо соблюдать определенные условия работы, чтобы соотношения I_0 для широких и узких линий были такими же, как и в таблицах. Интенсивности I_0 , измеренные фотоэлектрическим методом на приборе с большой дисперсией и узкими щелями, которые можно было бы использовать как табличные значения, известны только для ограниченного числа молекул. Обычно интенсивности в максимуме I_0 выражаются для единицы объема в условной шкале линии 802 см^{-1} циклогексана (§ 78):

$$I_0 = 250 \frac{I_{\text{набл}}}{I_{\text{набл}}^{802}} \cdot \frac{K}{K^{802}}, \quad (14.7)$$

где $I_{\text{набл}}$ — наблюдаемая интенсивность в максимуме исследуемого вещества; $I_{\text{набл}}^{802}$ — то же для циклогексана; K — спектральная чувствительность прибора для исследуемой линии с волновым числом $\Delta\nu \text{ см}^{-1}$; K^{802} — то же для линии циклогексана $\Delta\nu = 802 \text{ см}^{-1}$.

Если количественный анализ проводится по интегральным интенсивностям линий, то в качестве табличных данных следует использо-

вать значения I_{∞} , полученные фотоэлектрическим методом для целого ряда индивидуальных углеводородов.

Для многих индивидуальных веществ известны также интенсивности, измеренные фотоэлектрическим методом, которые являются по своему значению промежуточными между I_0 и I_{∞} . При пользовании этими значениями интенсивностей для анализа необходимо особенно тщательно воспроизводить все условия эксперимента, чтобы получить правильное соотношение интенсивностей узких и широких линий в спектре.

Фотоэлектрический метод анализа превосходит фотографический как по чувствительности определения малых количеств вещества, так и по скорости и точности измерений. В табл. 30 дается сравнение этих двух методов анализа для смесей, которые близки по составу и по интенсивности линий, используемых для анализа. Интенсивности I_0 выражены в шкале линии 802 см^{-1} циклогексана.

О точности анализа при фотоэлектрической регистрации спектра позволяет судить средняя из нескольких измерений ошибка интенсивности $\Delta I_{\text{ср}}$. Из таблицы видно, что фотоэлектрическим методом можно вполне надежно определить 1% 2,2,3-триметилбутана в CCl_4 , тогда как фотографический метод не позволяет проводить анализ 2,5% смеси 2,2,4-триметилпентана в циклогексане даже по более интенсивной линии.

§ 81. ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА К ИССЛЕДОВАНИЮ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Общие замечания. Для изучения структуры молекул несомненный интерес представляют исследования вещества в газообразном и парообразном состояниях, так как в этих случаях спектр молекулы мало искажен межмолекулярным взаимодействием.

Таблица 30

Сопоставление пороговой чувствительности по определению малых количеств вещества в смеси фотоэлектрическим и фотографическим методами

Фотоэлектрическая установка				Фотографическая установка			
смесь	линия, см^{-1}	интенсивность I_0	$\Delta I_{\text{ср}}$ при содержании вещества, %	смесь	линия, см^{-1}	интенсивность I_0	характеристика аналитической линии при содержании вещества, %
			1				2,5
			2,5				5
Четыреххлористый углерод и 2, 2, 3-триметилбутан	920	35	15	Циклогексан и 2, 2, 4-триметилпентан	746	80	Линия теряется на сплошном фоне
Ведется анализ на 2, 2, 3-триметилбутан			6	Ведется анализ на 2, 2, 4-триметилпентан			Линия ясно видна, возможна количественная оценка
			3				

Методом комбинационного рассеяния можно исследовать как чисто вращательный, так и вращательно-колебательный спектр. Из исследований вращательных спектров комбинационного рассеяния можно получить дополнительно сведения о строении молекул; например, определяют момент инерции, а из этих данных находят расстояния между атомами и валентные углы. Метод комбинационного рассеяния имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами, при определении внутримолекулярных параметров. Так, исследование вращательной структуры колебательных спектров методом инфракрасной спектроскопии во многих случаях является весьма затруднительным из-за наложения соседних полос поглощения и малой разрешающей способности и чувствительности прибора. Метод исследования спектров в далекой инфракрасной и микроволновой областях дает хорошую точность и в настоящее время успешно развивается, но применим только к полярным молекулам. С помощью комбинационного рассеяния можно изучать как полярные, так и неполярные молекулы. Дополнительным преимуществом является то, что возбуждающая линия точно определяет центр вращательного спектра и нумерация линий благодаря этому вполне однозначна и легко осуществима.

Ширина линий комбинационного рассеяния, как уже указывалось, определяется тремя факторами: шириной аппаратной функции прибора, шириной возбуждающей линии и собственной шириной комбинационных линий, — последнее связано с давлением самого газа. В связи с этим при исследованиях вращательных спектров должны соблюдаться следующие условия:

- 1) применение спектральных приборов с достаточной дисперсией и разрешающей силой;
- 2) источники света должны иметь узкую возбуждающую линию;
- 3) исследуемый газ должен находиться при достаточно низком давлении.

Каждое из этих условий ведет к понижению интенсивности комбинационных линий. Для того чтобы получать достаточно интенсивный комбинационный спектр, применяют светосильные спектральные приборы с большой дисперсией и разрешающей силой, специальные источники света и специальные сосуды для исследуемых веществ.

Спектральные приборы. При фотографических методах исследования газов длительности выдержек достигают нескольких часов и даже десятков часов. Рабочее помещение или спектральная установка должны быть тщательно термостатированы. Для того чтобы сократить время выдержки, иногда перед фотопластинкой ставят цилиндрическую линзу, которая сжимает спектр по высоте. При этом его качество не ухудшается.

Для фотоэлектрического метода исследования могут быть использованы: светосильный спектрометр ДФС-4 (см. рис. 131), ДФС-12, построенный по принципу двойного монохроматора (см. рис. 132), и др.

Источники света. Лампы ПРК-2, ПРК-5, применяемые при исследовании комбинационного рассеяния жидкостей, мало пригодны для исследования в газах и парах, так как дают сильный сплошной фон. Для газовой спектроскопии наиболее применимыми являются лампы низкого давления, имеющие узкие линии и слабый фон, что создает наиболее благоприятное отношение интенсивности линии к фону. Благодаря охлаждению катода и анода этих ламп удалось резко повысить их электрическую и световую мощность, не увеличивая упругости паров ртути. Мощность современных ламп данного типа достигает 2—3 квт.

Наиболее удачным источником света для исследования газов надо считать лампу с дополнительным наружным охлаждением рабочей части (см. рис. 134, в). Как видно из рис. 134, в, лампа имеет три независимых наружных рубашки. В двух из них, связанных с электродами, циркулирует вода при температуре $\sim 20^\circ$. В наружной рабочей части вода несколько подогрета и поддерживается при температуре не выше 50°C . Эффективность данной лампы превосходит спиральную лампу Л-III, если их привести к одинаковой потребляемой мощности.

Необходимо отметить, что срок службы ламп низкого давления (300 часов) ограничивается главным образом почернением стекла.

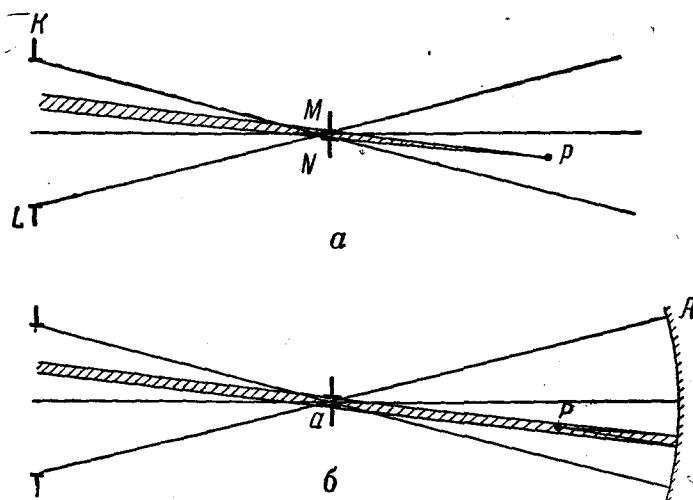
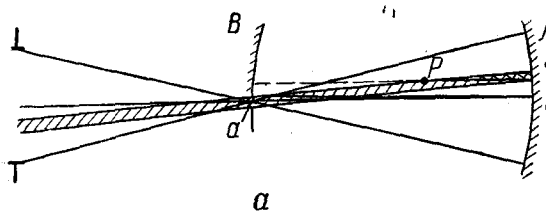


Рис. 152. Кювета с одним зеркалом

Газовые кюветы. При освещении щели спектрографа объемным источником света величина светового потока Φ , проходящего через щель спектрального аппарата, пропорциональна длине рассеивающего сосуда l (см. формулу (3.3)). С этой точки зрения световой поток можно было бы увеличивать за счет длины газовой кюветы, однако это затруднительно, в частности сложны изготовление и эксплуатация длинных ламп. Обычно при исследовании газов при низких давлениях ограничиваются кюветами длиной 80—100 см.

Наиболее эффективным методом использования светового потока является применение многоходовых зеркальных систем. Хорошо известно, что если поместить плоское зеркало на конце кюветы, то интенсивность света, входящего в спектральный прибор, примерно удваивается. На рис. 152 приведена схема действия кюветы с одним вогнутым зеркалом. Пусть KL — изображение коллиматорной линзы и MN — изображение щели, даваемое конденсорной линзой. Лучи KN и LM определяют действующий объем излучающего вещества. Если поставить вогнутое зеркало так, что центр кривизны его будет находиться в точке a изображения щели, то каждая точка P действующего объема кроме прямого пучка (рис. 152, а) посылает в щель и обратный пучок, отраженный от зеркала (рис. 152, б). Таким образом, пренебрегая поглощением, интенсивность спектра возрастает в $1+R$ раз, где R — коэффициент отражения от зеркала. На рис. 153 приведена более эффективная двухзеркальная система. Вогнутые зеркала A и B имеют одинако-

вые радиусы кривизны. Центры их кривизны лежат в точках a и b соответственно. Если S_1 — изображение щели на зеркале B , полученное от зеркала A , то из любой точки P действующего объема в щель спектрографа попадает 4 пучка следующим путем:



1) прямой пучок от P (рис. 153,а);

2) обратный пучок от P с одним отражением (рис. 153,а);

3) прямой пучок от P через S_1 и P_1 с двумя отражениями (рис. 153,б);

4) обратный пучок от P через S_1 и P_1 с тремя отражениями (рис. 153,в).

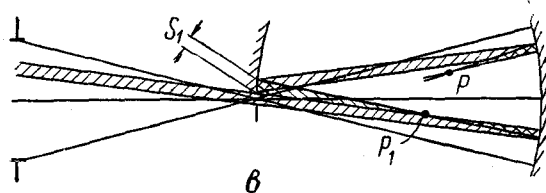
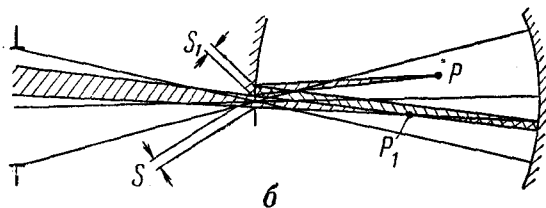


Рис. 153. Двухзеркальная кювета

Таким образом, интенсивность спектра в данном случае должна увеличиваться в $1+R+R^2+R^3$ раз. На рис. 154 показана четырехзеркальная система. Зеркала C и D могут быть частями одного вогнутого зеркала с прозрачной продольной щелью S , либо его половинками. Зеркало A с центром кривизны a изображает S в S_1 на зеркале C . Затем пучок возвращается к зеркалу B , и цикл повторяется. Таким образом, в четырехзеркальной системе щель S изображается отрезками S_1, S_3, S_5, \dots от зеркала A и отрезками S_2, S_4, S_6, \dots от зеркала B . Можно представить, что точка P имеет две серии изображений P_2, P_4, P_6, \dots P_1, P_3, P_5, \dots , расположенных по противоположным сторонам от оси кюветы. Легко показать, что интенсивность при этом возрастает в $1+R+R^2+R^3+\dots+R^n$ раз, где n —чис-

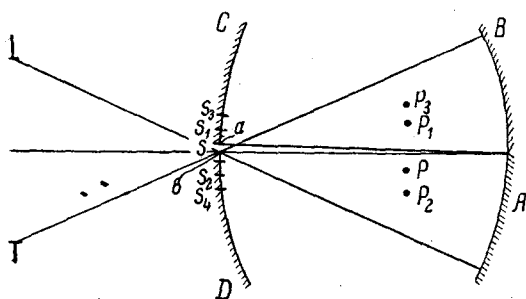


Рис. 154. Четырехзеркальная кювета

ло изображений щели на передних зеркалах C и D .

На рис. 155 представлены различные способы устранения паразитного света в газовых кюветах. Для конструкций с зеркальной системой существенно, чтобы исключалась возможность попадания прямого света ламп на зеркала. Это условие выполняется в конструкции, показанной на рис. 155, д. Зеркала здесь устанавливаются на концах кюветы. При прочих равных условиях эффективность зеркальной системы существенно зависит от коэффициента отражения зеркального покрытия. В последнее время для этих целей стали применять многослойные

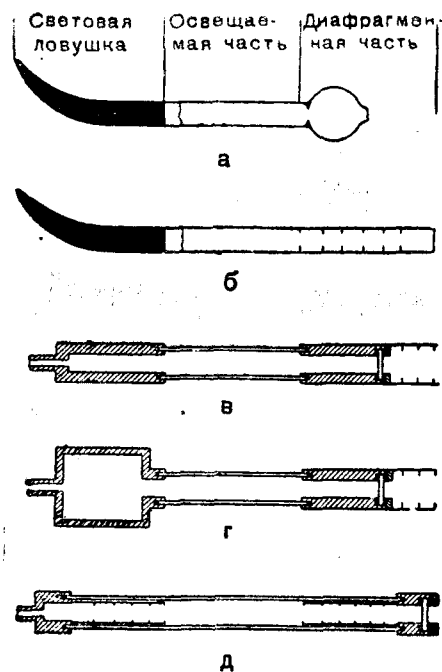


Рис. 155. Устранение паразитного света с помощью специальных диафрагм и ловушек

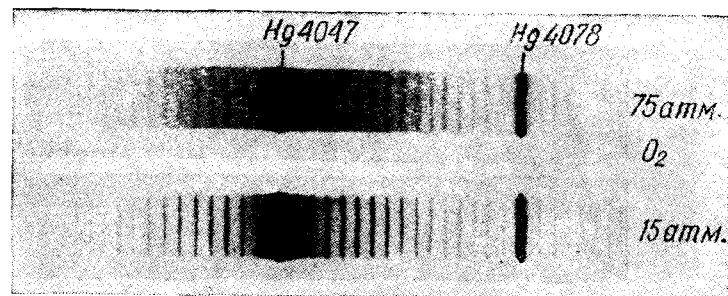


Рис. 156. Вращательные спектры кислорода

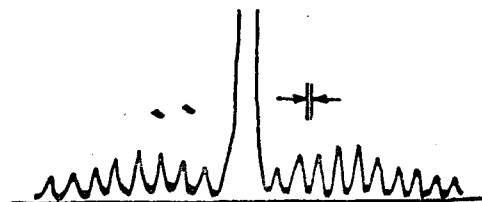


Рис. 157. Вращательно-колебательный спектр кислорода (ширина щелей спектрометра 3 см⁻¹)

диэлектрические покрытия. Для спектральной области 4000—5500 Å коэффициент отражения можно получить до 98—99% и тем самым увеличить интенсивность спектра в 20—30 раз.

Применение соответствующих источников света и кювет позволяет регистрировать вращательные и колебательные спектры комбинационного рассеяния не только фотографическим, но и фотоэлектрическими методами. Надежное измерение основных параметров линий комбинационного рассеяния — интенсивности, ширины и поляризации — открывает большие возможности не только для решения структурных задач, но и для качественного и количественного молекулярного анализа в газовой фазе.

Необходимо иметь в виду, что применение многоходовых зеркальных кювет может исказить соотношение интенсивностей линий внутри спектра, так как они могут иметь различную поляризацию. Для получения истинных значений интенсивностей необходимо предварительно произвести градуировку кюветы по интенсивным линиям известных газов без зеркала.

На рис. 156 приведен вращательный спектр кислорода при давлении 15 и 75 атм, полученный фотографическим методом. На рис. 157 приведена фотоэлектрическая запись вращательно-колебательного спектра комбинационного рассеяния кислорода при давлении 10 атм на приборе ДФС-4.

ЛИТЕРАТУРА

Комбинационное рассеяние света, колебательные и вращательные спектры молекул

- Ландсберг Г. С. Оптика. ГИТТЛ, М.—Л., 1957.
Волькенштейн М. В. Молекулярная оптика. ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1955.
Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул, т. 1, 2. ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
Герцберг Г. Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, М., 1949.
Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния. ИЛ, М., 1952.

Техника спектроскопии. Спектральная аппаратура

- Фриш С. Э. Техника спектроскопии. Изд-во ЛГУ, 1936.
Чулановский М. В. Введение в молекулярный спектральный анализ, изд. 2. ГИТТЛ, Л.—М., 1951.
Шишловский А. А. Прикладная физическая оптика. Физматгиз, М., 1961.
Гаррисон Дж., Лорд Р., Луфбуров Дж. Практическая спектроскопия. ИЛ, М., 1950.
Сойер Р. Экспериментальная спектроскопия. ИЛ, М., 1953.
Стронг Д. Техника физического эксперимента. Лениздат, 1948.

Таблицы спектров комбинационного рассеяния

- Ландсберг Г. С., Бажулин П. А., Сущинский М. М. Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводов. Изд-во АН СССР, М., 1956.
Landolt — Börnstein Zahlenwerte und Funktionen Springer — Verlag. B. I, T. 2 SS. 479—551; T. 3. SS. 657—675, 1951.
Catalog of Selected Raman. Spectral Data. Amer. Petrol. Inst. Research. Project., No. 44. Nat. Bur. of Stand. Washington, D. C., 1948.
Fenske M. R., Braun W. G., Wiegand R. V., Dorothy Quiggle McCormick R. H., Rank D. H. Anal. Chem., 19, 700—722, 1947.
Braun W. G., Spooner D. F., Fenske M. R. Anal. Chem., 22, 1074—1084, 1950.

Аппаратура. Методика измерений и анализа

- Ландсберг Г. С., Казанский Б. А., Бажулин П. А., Буланова Т. Ф., Либерман А. Л., Михайлова Е. А., Платэ А. Ф., Стерин Х. Е., Сущинский М. М., Тарасова Г. А., Ухолин С. А. Определение индивидуального углеводородного состава бензинов прямой гонки комбинированным методом. Изд-во АН СССР, М., 1959.
- Сущинский М. М. Молекулярный анализ методом комбинационного рассеяния света. «Тр. Физ. ин-та АН СССР», т. V, 187—260, 1950.
- Сущинский М. М. Спектры комбинационного рассеяния и строение молекул. «Тр. Физ. ин-та АН СССР», т. XII, 54—224, 1960.
- Бобович Я. С. и Пивоваров В. М. Аппаратура и методы исследования спектров комбинационного рассеяния в газах. УФН, 60, 4, 689—708, 1956.
- Раутиан С. Г. Выбор конденсора при исследовании комбинационного рассеяния света. ЖЭТФ, 27, 5(11), 625—635, 1954.
- Шорыгин П. П. О деполяризации линий в спектрах комбинационного рассеяния света. ДАН СССР, 78, 469, 1951.
-

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АНАЛИЗ ПО ЭЛЕКТРОННЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Глава 15

ОБЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

§ 82. ПОНЯТИЕ О КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОМ ОПИСАНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ

Как было указано выше, электронные спектры молекул проявляются в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Их возникновение связано с возбуждением внешних валентных электронов, которые в основном определяют химические свойства вещества. У молекул, содержащих только простые связи, электронный спектр поглощения находится в области длин волн короче 1600 Å; простейшие молекулы, имеющие кратные (двойные или тройные) связи, поглощают в области спектра ниже 2400 Å, а те молекулы, которые содержат атомы с неподеленными парами электронов (N, O, S, галоиды и др.), — в области длин волн короче 3500 Å. В веществах сложного состава, содержащих чередование простых и кратных связей или сопряжение с атомом, имеющим неподеленную пару электронов, поглощение смещается в более длинноволновую область спектра. Эти факты приводят к заключению, что электронный спектр поглощения определяется тремя структурными группами молекул: простой связью, кратной связью и группами атомов, среди которых имеется атом с неподеленной парой электронов.

Число веществ, электронный спектр поглощения которых расположен в легко доступной для измерения области, очень велико. Этим определяются большие возможности использования спектрофотометрических методов исследования.

Электронные спектры поглощения находят широкое применение для решения разнообразных аналитических и исследовательских задач органической и неорганической химии, биологии и медицины. В таких областях, как химия красителей, биохимия белков и жиров, химия лекарственных веществ, уже с давних пор используются спектрофотометрические методы исследования и анализа. В последнее время электронные спектры поглощения широко и с большим успехом используются в химии редкоземельных и актинидных элементов, при получении веществ в особо чистом состоянии и в других областях науки и техники.

Практическое и теоретическое использование электронных спектров можно грубо разделить на четыре категории: 1) качественный анализ, обнаружение и идентификация молекул в различных смесях веществ,

2) количественный анализ (количественное определение известных соединений в смесях сложного состава), 3) использование электронных спектров поглощения для изучения строения молекул и 4) разнообразные другие применения, например изучение скоростей химических реакций, комплексообразования, диссоциации соединений, установление равновесий и т. д.

Для решения перечисленных задач необходимо изучить природу и характер электронных спектров поглощения; знать, в какой области длин волн и с какой силой проявляется поглощение отдельных молекул, относящихся к определенному гомологическому ряду; современные технические средства получения электронных спектров и, наконец, методы и приемы анализа с помощью использования этих спектров, приложения их к изучению строения молекул и др.

Теоретическое исследование электронных спектров многоатомных молекул в настоящее время находится еще в начальной стадии развития: на основании богатого экспериментального материала удалось установить ряд общих закономерностей, касающихся теории электронных спектров молекул с сопряженными связями, молекул ароматического ряда и молекул красителей и некоторых других. Однако интерпретация и анализ спектров могут быть сделаны в лучшем случае полуколичественно, поскольку существующие теоретические расчеты далеко не совершенны.

Молекулярные орбиты. Для расчета электронных спектров многоатомных молекул используется несколько приближенных квантомеханических методов. Одним из них является метод молекулярных орбит. С помощью этого метода можно произвести приближенный расчет электронных уровней молекулы и объяснить некоторые экспериментально наблюдаемые закономерности в спектрах. Приведем здесь краткое изложение основных положений метода молекулярных орбит.

Согласно квантовой механике движение электрона в атоме описывается волновой функцией координат $\psi(x, y, z)$, квадрат модуля которой, умноженный на элемент объема, определяет вероятность того, что электрон находится в окрестности данной точки. Одноэлектронную волновую функцию для данного стационарного состояния электрона в атоме называют атомной орбитой. Волновая функция отдельной частицы в силовом поле, характеризуемом потенциальной энергией $U(x, y, z)$, определяется уравнением Шредингера

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + (E - U) \psi = 0 \quad (15.1)$$

$$\text{или } H\psi = E\psi,$$

где $H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + U$ — гамильтониан системы. В этом уравнении x, y, z — декартовы координаты частицы, m — ее масса, \hbar — постоянная Планка, E — полная энергия частицы. Вид потенциальной энергии определяет характер решения уравнения Шредингера.

Точное решение уравнения Шредингера, как известно, может быть получено только для некоторых простейших систем, как например для атома водорода или водородоподобных ионов, таких, как He^+ , Li^{++} , и т. п. При наличии в системе двух или более электронов в выражении потенциальной энергии появляется член их взаимодействия

(где r_{ij} — расстояние между электронами i и j), присутствие которого

делает весьма затруднительным получение точного решения, вследствие чего приходится пользоваться приближением.

Одним из таких приближений в применении к молекулам является составление молекулярных волновых функций в виде линейных комбинаций одноэлектронных атомных волновых функций молекул;

$$\psi = c_1\psi_a + c_2\psi_b + c_3\psi_c + \dots, \quad (15.2)$$

где $\psi_a, \psi_b, \psi_c, \dots$ — атомные орбиты, а c_1, c_2, c_3, \dots — коэффициенты, подлежащие определению. Составленные таким образом молекулярные волновые функции называются молекулярными орбитами. Постоянные c_i могут быть найдены с помощью решения уравнения Шредингера с некоторым эффективным гамильтонианом. Найденные таким образом молекулярные орбиты используются для построения полной волновой функции системы электронов молекулы. Для иона H_2^+ волновая функция имеет вид:

$$\psi_a(1s) + c\psi_b(1s), \quad (15.3)$$

где $1s$ означает состояние электрона, который осуществляет связь этой системы. Минимум энергии связанной системы получается в том случае, когда атомные орбиты имеют одинаковую энергию. Постоянная c для H_2^+ оказывается равной ± 1 , т. е. (15.3) можно представить в виде двух функций, двух молекулярных орбит.

$$\psi_g = \psi_a(1s) + \psi_b(1s),$$

$$\psi_u = \psi_a(1s) - \psi_b(1s), \quad (15.4)$$

которые приводят к двум решениям с двумя различными значениями энергии. Одно из этих решений ψ_g описывает связывающее состояние, другое ψ_u — разрыхляющее. Характер связи определяет электронные состояния, в которых находятся оба электрона, участвующие в образовании данной связи.

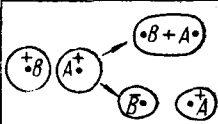
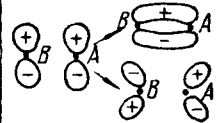
Атомные орбиты	Молекулярные орбиты	Волновые функции	Символ
	$\sigma 1s$ $\sigma^* 1s$	$\psi_g = \phi(A1s) + \phi(B1s)$ $\psi_u = \phi(A1s) - \phi(B1s)$	$\sigma 1s$ $\sigma^* 1s$
	$\pi 2p$ $\pi^* 2p$	$\psi_u = \phi(A2p_z) + \phi(B2p_z)$ $\psi_g = \phi(A2p_z) - \phi(B2p_z)$	$\pi 2p$ $\pi^* 2p$

Рис. 158. Схема образования молекулярных орбит

по собственным функциям атомов, на которые распадается собственная функция молекулы при большом расстоянии между ядрами.

1) Молекулярные орбиты, обладающие цилиндрической симметрией относительно оси молекулы, называют σ -орбитами. Молекулярные орбиты, которые возникают в результате комбинации p_y или p_z собственных функций атомов, называют π -орбитами и обозначают π_y или π_z . При комбинации двух p_y или p_z орбит отсутствует симметрия относительно направления связи между двумя атомами. В этом случае вся электронная плотность, распределенная между обоими атомами, сосре-

доточена не на самой связи, а выше или ниже ее. Для характеристики свойств симметрии молекулярной орбиты используются значки g и u : ψ_g — четная функция, она сохраняет знак при отражении в центре молекулы, ψ_u — нечетная функция, меняющая знак при этой операции.

Для обозначения p атомных орбит используют следующие символы: z — для орбиты, ориентированной вдоль связи с другим атомом; x — для орбиты, ориентированной перпендикулярно связи и перпендикулярно к плоскости молекулы (если такая плоскость имеется); y — для орбиты, ориентированной перпендикулярно связи и лежащей в плоскости молекулы.

2) Если энергия молекулярной орбиты ниже энергии соответствующего уровня разделенных атомов, то такая молекулярная орбита называется связывающей. Если энергия молекулярной орбиты равна энергии соответствующего уровня разделенных атомов, то такая молекулярная орбита называется несвязывающей. И, наконец, молекулярная орбита называется разрыхляющей, если ее энергия лежит выше энергии соответствующего уровня разделенных атомов; разрыхляющие орбиты обозначаются знаком *, стоящим справа сверху у символа орбиты.

3) Третий способ классификации дает возможность установить, из каких собственных функций атомов составлена собственная функция молекулы, или на какие атомные орбиты распадается молекулярная орбита при большом расстоянии между ядрами. Поэтому для молекулярных орбит, образованных из $1s$ -орбит, пишут также $\sigma 1s$ или $\sigma^* 1s$ соответственно, а для молекулярных орбит, образованных из $2p$ -орбит — $\pi_z 2p$ или $\pi_z^* 2p$ σ -орбита, на которой имеются два s -электрона, как например в молекуле H_2 , для краткости обозначается символом σ^2 .

Для молекулярных орбит также справедлив принцип Паули, ограничивающий число возможных электронов в каждой молекулярной орбите. В σ и σ^* размещаются по два электрона, в каждом из π и π^* состояний — по четыре электрона. По этому методу получают приближенные решения, так как для упрощения расчета не учитывается взаимодействие электронов.

Необходимо отметить, что вычисление энергии молекулярных орбит связано со значительными трудностями вследствие громоздкости расчетов. Однако решение подобного рода задач сыграло большую роль в развитии спектроскопии.

Интенсивность электронных спектров. Важной характеристикой электронных спектров служит также интенсивность полос поглощения. Как и в колебательных спектрах, интенсивность полос в электронных спектрах определяется вероятностью перехода молекулы из одного энергетического состояния в другое. Эта вероятность зависит от квадрата дипольного момента перехода из состояния i в состояние j :

$$[e \int \psi_i^e \mu_q \psi_j^e d\tau]^2, \quad (15.5)$$

где ψ_i^e и ψ_j^e — электронные волновые функции молекулы — молекулярные орбиты, отвечающие состояниям i и j соответственно; μ — компонента дипольного момента, а $d\tau$ — элемент пространства электрона, который может переходить из состояния i в состояние j . Переход между состояниями i и j будет запрещен, если указанный интеграл равен нулю, и разрешен, когда интеграл отличен от нуля.

Как указывалось выше, при изменении электронного состояния молекулы изменяется также колебательное состояние. В этом случае написанный выше интеграл должен быть изменен: каждая электронная

функция ψ^e должна быть умножена на соответствующие волновые колебательные функции, после чего он принимает вид:

$$e \int \psi_i^e \psi_1^{v'} \psi_2^{v''} \dots \mu_q \psi_j^{*e} \psi_1^{*v'} \psi_2^{*v''} \dots d\tau d\tau_1 d\tau_2. \quad (15.6)$$

Для многоатомных молекул могут иметь место случаи, когда все матричные элементы электронных функций равны нулю, однако если в интеграле появляется колебательная функция, то по крайней мере один из этих матричных элементов может быть отличен от нуля. В этом случае принято говорить, что хотя переход и запрещен, однако он разрешается колебанием. Интенсивность переходов последнего типа на несколько порядков ниже интенсивности разрешенных электронных переходов.

Классификация электронных переходов. Следуя Мёлликену, электронные переходы можно разделить на три группы. Переходы, сопровождающиеся большой интенсивностью поглощения (излучения), происходят без изменения главного квантового числа электрона в молекуле. Такие переходы принято называть переходами внутривалентной оболочки. Среди этих последних различают два типа.

Переходы $N \rightarrow V$ (N означает нормальное состояние молекулы). Эти переходы происходят между состояниями, которые описываются связывающими и разрыхляющими орбитами (функциями). В каждой молекуле может существовать несколько переходов $N \rightarrow V$.

Переходы $N \rightarrow Q$ — другой важный тип переходов электронов внутривалентной оболочки. В этом случае электрон переходит с несвязывающей орбиты (обычно π -типа) на разрыхляющую или связывающую орбиту σ -типа. В двухатомных молекулах переходы $N \rightarrow Q$ происходят перпендикулярно междядерной оси. Это обусловлено тем, что несвязывающая π -электронная функция имеет узлы, расположенные вдоль оси молекул, а σ -связывающая или разрыхляющая функция имеет узлы в направлении, перпендикулярном этой оси.

$N \rightarrow R$ -переходы — переходы с изменением главного квантового числа n -электрона. При этих переходах электрон переносится на уровень высокой энергии, находясь на котором он будет достаточно далеко отстоять от остова молекулы. В этих случаях молекулу по отношению к электрону можно рассматривать как атом, а ее состояния как атомные. Энергию молекулы при таких переходах можно описать формулой Ридберга, и полосы поглощения представляют собой серию интенсивных узких полос, расположенных в последовательности, подчиняющейся этой формуле:

$$\nu = \nu_\infty - R/(n + a)^2, \quad n = 1, 2, \dots, \infty$$

(a — постоянная).

Такие состояния молекул называют ридберговскими состояниями; переходы из основного состояния молекулы в ридберговское соответствуют полосам поглощения, расположенным в области спектра короче 2000 Å (в вакуумном ультрафиолете).

§ 83. ПРОСТЫЕ ХРОМОФОРЫ

Основные факты, позволяющие связать спектр поглощения (цвет) вещества с его строением, были установлены еще в XIX в. В 1876 г. Витт пришел к заключению, что цветность органических соединений связана с присутствием в них определенных групп и связей, таких, как азо- ($—N=N—$), виниленовой ($—CH=CH—$), азометиновой

(—CH=N—), нитро-(—NO₂), нитрозо- (—N=O), карбонильной (>C=O) и др. Эти группы Витт назвал *хромофорами*. Другие группы атомов, которые в результате взаимодействия с хромофорами углубляют цвет соединения (смещают полосу в сторону больших длин волн), а также придают им способность фиксироваться на тканях, он назвал *ауксохромами*. К последним относятся группы OH, OR, NH₂, NHR, NR₂ (где R — алифатический радикал CH₃, C₂H₅ и т. д.).

В настоящее время известно, что цвет тела является дополнительным к цвету излучения, которое поглощается телом в области чувствительности человеческого глаза, т. е. от 400 до 800 мμ (табл. 31). Однако тела поглощают излучение не только в области видимого спектра, но и в ультрафиолетовой и инфракрасной областях. Для установления связи между цветом (в общем смысле) и химическим строением следует исследовать спектры поглощения не только в видимой, но и в более широкой области. Электронные спектры поглощения органических молекул расположены главным образом в области от 200 до 1000 мμ. Аналитические применения электронных спектров охватывают в большинстве случаев только эту область спектра как более удобную для использования.

Таблица 31
Соотношение между цветом поглощаемого излучения и цветом вещества

Длина волны поглощаемого излучения, мμ	Цвет поглощаемого излучения	Цвет вещества
400—435	фиолетовый	желто-зеленый
435—480	синий	желтый
480—500	зеленовато-синий	оранжевый
490—500	сине-зеленый	красный
500—560	зеленый	пурпурный
560—580	желто-зеленый	фиолетовый
580—595	желтый	синий
595—605	оранжевый	зеленовато-синий
605—750	красный	сине-зеленый

Насыщенные органические молекулы, например парафины и циклопарафины, эфиры и др., не имеют избирательного поглощения в области от 200 до 1000 мμ. Учитывая эти закономерности, можно дать более общее определение хромофорной группы: хромофором называют группу атомов, которые при введении в насыщенный углеводород образуют соединение, имеющее избирательное поглощение в области от 200 до 1000 мμ.

Поглощение данного хромофора в первом приближении не зависит от окружающих его атомов или атомных групп. Таким образом, исследование спектров поглощения в области от 200 до 1000 мμ позволяет установить присутствие или отсутствие определенных хромофорных групп в молекулах неизвестного состава. Хромофоры большей частью представляют собой группы атомов с ненасыщенными связями. Однако соединения, содержащие ненасыщенные связи типа C=C, C≡N, не сопряженные с другими ненасыщенными связями, поглощают только в области спектра короче 200 мμ. Наиболее типичные простые хромофоры сопоставлены в табл. 32.

В этой таблице в первом столбце дано название хромофорной группы, затем — ее формула, название молекулы, в которой она имеется

Простые хромофорные группы

Название хромофорной группы	Система	Пример	λ , м μ	ϵ	Растворитель
Карбонильная	$RR'C=O$	ацетон	270,6	15,8	спирт
Карбонильная	$RHC=O$	ацетальдегид	293,4	11,8	спирт
Карбоксильная	$-COOH$	уксусная кислота	204	60	вода
Амидная	$-CONH_2$	ацетамид	< 208	—	—
Этиленовая	$RCH=CHR$	этилен (пары)	193	10 000	—
Ацетиленовая	$RC\equiv CR$	ацетилен (пары)	173	6000	—
Азотинная	$\diagup C=N-$	ацетоксим	190	5000	вода
Нитрильная	$-C\equiv N$	ацетонитрил	< 160	—	—
Азо	$-N=N-$	диазометан (желтый, пары)	~ 410	~ 1200	—
Нитрозо	$-N=O$	нитрозобутан (зеленый)	300 665	100 20	эфир
Нитро	$-N\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$	нитрометан	271	18,6	спирт
Нитратная	$-ONO_2$	этилниртрт	270	12	диоксан
Нитритная	$-ONO$	октилнитрит	230 370	2200 55	гексан
Тиокарбонильная	$\diagup C=S$	тиобензофенон	620	70	эфир
Сульфоксидная	$\diagup S\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$	циклогексилметил- сульфоксид	210	1500	спирт
Сульфоновая	$\diagup S\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$	диметилсульфон	< 180	—	—

(в качестве примера), далее длина волны максимума полосы поглощения, молярный показатель поглощения и растворитель. Полоса поглощения хромофорной группы в зависимости от условий, в которых хромофор находится (соседние атомы, растворитель и др.), может в некоторых пределах смещаться. Большей частью эти смещения не превосходят нескольких миллимикрон.

Молекулы диенов, полиенов (соединений с двумя и большим числом двойных связей между углеродными атомами), ароматических соединений, α -, β -ненасыщенных кетонов и др. представляют собой сопряженные системы простых хромофоров и образуют по существу новые хромофоры, так как изменение спектров поглощения таких систем по сравнению с исходными молекулами очень велико. При постепенном изменении структуры молекулы, которая содержит хромофорную группу, может происходить смещение полосы поглощения хромофора и изменение ее интенсивности. Эти смещения происходят как в сторону больших длин волн, так и в сторону меньших длин волн. В первом случае смещение называется батохромным, во втором — гипсохромным. Увеличение интенсивности полосы поглощения принято называть *гиперхромным* эффектом, а уменьшение интенсивности полосы — *гипохромным* эффектом.

Для установления связи между строением и электронными спектрами молекул опишем спектральные характеристики наиболее важных атомных групп, в том числе и хромофоров.

C—C простая связь между углеродными атомами поглощает только в далекой ультрафиолетовой области. В ряду парафиновых углеводородов первый член этого ряда метан поглощает в области 125 м μ ($80\,000\text{ см}^{-1}$), причем связывающими электронами являются электроны типа 3s. Этан поглощает уже при большей длине волны 135 м μ ($74\,000\text{ см}^{-1}$). В этом случае наряду с возбуждением 3s-электрона

имеется возможность возбуждения связывающих электронов обоих углеродных атомов на разрыхляющую орбиту. При увеличении длины углеводородной цепочки основной уровень расщепляется на два вследствие взаимодействия соседних метиленовых групп, и возбуждение с более высокого уровня требует меньше энергии. Соответственно этому высшие члены гомологического ряда парафинов поглощают уже при больших длинах волн, например *n*-октан при 165 мμ (59 000 см⁻¹). В циклических парафинах энергия основного состояния вследствие напряжения связей значительно повышается; по этой причине поглощение смещается в сторону низких частот (например, циклопропан поглощает при 53 000 см⁻¹ или при 189 мμ).

Спектры геометрических изомеров в общем не отличаются друг от друга.

C = C. В соединениях с кратными связями между углеродными атомами энергия возбуждения электронов в общем меньше, чем энергия возбуждения электронов простых связей, так как разность энергий переходов для π-электронов в общем случае меньше, чем для σ-электронов связи C — C. Конфигурация основного состояния двойной связи C = C имеет вид: σ²π². При этом имеется два перехода типа *N* → *V*:

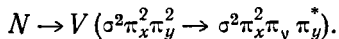


Первый из этих переходов разрешен и соответствует интенсивной ($\epsilon \approx 10\,000$) полосе поглощения с максимумом при 165 мμ. Второй переход запрещен правилами отбора; с этим переходом связана слабая полоса поглощения с максимумом около 200 мμ ($\epsilon \approx 0,5-2$). В этилене существуют также полосы поглощения, расположенные в более короткой области спектра. Они соответствуют переходам типа *N* → *R*, связанным с возбуждением π-электрона, на орбиты с большим главным квантовым числом. Предел этой серии переходов определяет энергию ионизации этилена.

Приведенная интерпретация спектра поглощения этилена, по-видимому, еще не является окончательной.

Алкильные заместители водорода в этилене вызывают увеличение интенсивности полос поглощения и смещение их в сторону длинных волн. Значительно большие эффекты этого рода вызываются заместителями типа Cl, OH, SH и NH₂. Их действие качественно может быть разъяснено расчетами по методу молекулярных орбит. Анализ олефинов, содержащих изолированные двойные связи C = C, на современных спектрофотометрах недоступен вследствие того, что наиболее длинноволновая полоса поглощения имеет малую интенсивность и лежит на коротковолновой границе области применения приборов.

Связь C ≡ C в ацетилене имеет широкую полосу поглощения, простирающуюся до 240 мμ. Эта полоса, по-видимому, соответствует переходу типа



Имеются также широкая размытая полоса в области 180—165 мμ и две системы полос ридберговских серий в области 152—105 мμ. Полосу поглощения с максимумом в области 240 мμ можно использовать для анализа.

>C=O карбонильная группа. Поглощение излучения кетонами и альдегидами обусловлено наличием группы >C=O . Эта группа имеет

две полосы поглощения: в ацетоне, например, наблюдается очень интенсивная полоса около 187 мμ и полоса меньшей интенсивности в области 270—272 мμ. Как показывает теоретическое рассмотрение по методу молекулярных орбит, первая полоса поглощения соответствует $N \rightarrow Q$ переходу $\sigma^2\pi_x^2y_0^2 \rightarrow \sigma^2\pi_x^2y_0\sigma^*$, перекрывающемуся с переходом $\sigma^2\pi^2y^2 \rightarrow \sigma^2\pi^2y^2\pi^*$,

а вторая — также переходу типа $N \rightarrow Q$ $\sigma^2\pi_x^2y_0^2 \rightarrow \sigma^2\pi_x^2y_0\pi_x^*$, запрещенному правилами симметрии. Слабую полосу ($\epsilon < 50$) можно использовать для аналитических целей. Эта полоса имеется у всех кетонов (в области 270—285 мμ). Соответствующая полоса в альдегидах располагается в области 280—300 мμ. Рассматриваемая полоса поглощения карбонильной группы подвержена смещению в зависимости от изменения структуры молекулы и внешних условий (растворитель). Замещение водорода в формальдегиде алкильной группой, атомом галоида или гидроксилом приводит к смещению спектра в сторону коротких длин волн. Характер этих изменений можно определить из рассмотрения табл. 33 и 34.

Таблица 33

Поглощение карбонильных групп в зависимости от внутримолекулярного окружения

Соединение	Формула	$\lambda_{\text{макс}}, \text{ м}\mu$	$\epsilon_{\text{макс}}$	Растворитель
Ацетон	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{O}$	272,5	18,6	спирт
Гексаметилацетон	$[(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}]_2\text{C}=\text{O}$	295	20	спирт
Формальдегид	$\text{HC}=\text{O}$	300	—	спирт
Ацетальдегид	$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}=\text{O}$	293,4	11,8	гексан
Уксусная кислота	$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}=\text{O}$ OH	204	41	спирт
Этилацетат	$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}=\text{O}$ OC_2H_5	204	60	вода
Ацетамид	$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}=\text{O}$ ONH_2	214	—	вода
Ацетил хлористый	$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}=\text{O}$ Cl	235	53	гексан

Таблица 34

Влияние растворителя на положение максимума поглощения ацетона

Растворитель	Вода	Метиловый спирт	Этиловый спирт	Хлороформ	n-Гексан
$\lambda_{\text{макс}}, \text{ м}\mu$	264,5	270	272	277	279
$\epsilon_{\text{макс}}$	17,4	15,5	15,2	17	14,8

Влияние растворителя, по-видимому, обусловлено различной способностью к образованию водородных связей или же отличиями в сольватирующих свойствах отдельных растворителей.

Простые карбоновые кислоты — муравьиная, уксусная, масляная, пальмитиновая, стеариновая — поглощают почти на пределе области

применения современных спектрофотометрических приборов ~ 200 м.
NO, NO₂-связи азот — кислород. Нитрозо — N=O-группа представляет собой мало интенсивный хромофор, что, по-видимому, связано с нечетным числом электронов в группе. Она поглощает в близкой ультрафиолетовой (300 м. $\epsilon_{\text{макс}} \approx 100$) и видимой областях спектра (~ 665 м. с $\epsilon \approx 20$). Так, 2-нитрозо-изо-бутан представляет собой соединение голубого цвета.

Нитросоединения имеют слабый максимум поглощения при 270 м. ($\epsilon \approx 15$) и интенсивную полосу поглощения в области 210 м., если только нитрогруппа не взаимодействует с другими хромофорами. Переход, связанный с первой полосой, пока еще точно не отождествлен, вероятнее всего это $N \rightarrow Q$ переход, аналогичный длинноволновому переходу карбонильной группы. Интенсивная полоса поглощения в области 210 м. связана с $N \rightarrow V$ переходом, который также аналогичен интенсивному переходу карбонильной группы.

— **N=N — -азо-группа.** Эта группа имеет две полосы поглощения. В отличие от связи C = C, хромофор N = N поглощает в более близком ультрафиолете. Слабая полоса поглощения проявляется при 347 м., а более интенсивная — ниже 250 м. Первая полоса обусловлена запрещенным $N \rightarrow Q$, а вторая — дозволенным правилами отбора $N \rightarrow V$ переходом. Заместители с сопряженной системой связей смещают обе полосы в видимую область спектра, так, например азобензол поглощает в области 445 м. При дальнейшем замещении ауксохромными группами спектр полностью смещается в видимую область. Группы $>NH$, CH_2 , включенные между азо-группой и ароматическим кольцом, смещают спектр в далекий ультрафиолет.

$>C=S$ -тионная группировка. Схема энергетических уровней этой группы аналогична схеме уровней карбонильной группы. Вследствие наличия разрыхляющих орбит атома серы длинноволновая полоса поглощения сдвинута по сравнению с соответствующей полосой карбонильной группы в сторону больших длин волн. Тиоацетон $(H_3C)_2C=S$, например, поглощает при 460 м. Мочевина $O=C \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$ и тетраалкил-

мочевина $O=C \begin{matrix} \nearrow NR_1R_2 \\ \searrow NR_1R_2 \end{matrix}$ не имеют поглощения в области 225—

400 м., а тиомочевина $O=S \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$, тетраметил- и тетраэтилмочевина

имеют при 225—265 м. интенсивную полосу ($\epsilon \approx 20\,000$).

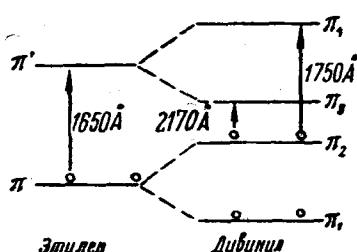
Диалкилсульфаты типа $R-S-S-R$ поглощают в области 250 м. ($\epsilon \approx 300$).

§ 84. СОПРЯЖЕННЫЕ ХРОМОФОРЫ

Электронный спектр поглощения молекул ряда ди-, полиолефинов, в которых реализуются изолированные двойные связи (т. е. разделенные двумя или большим числом одиночных связей), подобен спектру моноолефина (например, этилена). Спектр поглощения полиолефинов

отличается от последнего только интенсивностью: интенсивность поглощения будет пропорциональна числу изолированных $C=C$ -связей.

Сопряжение двух этиленовых связей (дивинил). По сравнению с этиленом в его винильных замещенных, т. е. в соединениях с двумя сопряженными двойными связями $C=C$, первоначальные электронные уровни расщепляются вследствие взаимодействия π -электронов. В этой системе четыре электрона, находящиеся на основном уровне, в соответствии с принципом Паули распределяются в двух наиболее низких уровнях. Возбужденный уровень этилена (разрыхляющая орбита π^*) также расщепляется на два уровня. Вследствие того что верхний уровень расщепленного основного состояния лежит выше первоначального уровня, а нижний уровень разрыхляющей орбиты — ниже исходного возбужденного уровня, разность энергий между вновь возникшими уровнями (например, в молекуле дивинила $H_2C=CH-CH=CH_2$) значительно меньше, чем в исходной молекуле этилена. По этой причине полоса поглощения винильной группы смещается в сторону больших длин волн. Это смещение можно охарактеризовать количественно:



Разность энергий электронных уровней, равная $61\,000\text{ см}^{-1}$ в молекуле этилена ($\lambda\ 1650\text{ Å}$), уменьшается до $46\,000\text{ см}^{-1}$ (2170 Å) в молекуле дивинила. В дивиниле при длине волны 1750 Å появляется поглощение, соответствующее переходу с верхнего уровня основного состояния на верхний уровень разрыхляющей орбиты. Этот переход в *транс*-дивиниле запрещен правилами отбора вследствие наличия в нем центра симметрии.

Введение в дивинил метильной группы или алкильного заместителя приводит к батохромному смещению в среднем на 50 Å , считая на каждый метильный заместитель. В спектрах диенов, у которых одна из сопряженных двойных связей находится в кольце, а другая (которая иногда называется экзоциклической) вне его, поглощение находится в области $2300\text{—}2420\text{ Å}$. Поглощение моноциклических диенов смещено еще в более длинноволновую область спектра: 2385 Å — цикlopентадиен



, 2560 Å — циклогексадиен-1,3



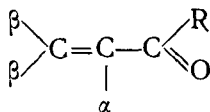
. Вудвард провел рассмот-

рение спектров поглощения диенов и обнаружил следующую закономерность: в спектре диенов (начиная с дивинила) каждый алкильный заместитель и каждая экзоциклическая связь в сопряженной системе вызывают батохромное смещение полосы поглощения на постоянную величину, именно на 5 мкр . Это правило успешно использовалось при определении строения некоторых соединений.

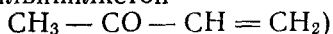
Сопряжение двойной и тройной связей между углеродными атомами вызывает почти одинаковое влияние на спектр поглощения, как и сопряжение двойных связей $C=C$.

Природа растворителя (спирт, гексан) оказывает малое влияние на спектр поглощения диенов, что является характерным для неполярных соединений.

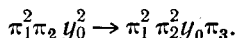
Сопряжение этиленовой и карбонильной связей типа



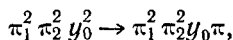
В соединениях, в которых этиленовая и карбонильная связи разделены двумя или более углеродными атомами, поглощение хромофорных групп аддитивно складывается из поглощения составляющих хромофоров. Если же этиленовая и карбонильная связи находятся в сопряженном положении, как это указано в приведенной структурной формуле, то по существу имеется новый хромофор, который характеризуется двумя полосами поглощения. Максимумы этих полос расположены около 2100 ($\epsilon \approx 13\,000$) и 3200Å ($\epsilon \approx 50$). В молекулах указанного типа (акролеин $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$, кротоновый альдегид $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$, метилвинилкетон



существует система π -электронов, сходная с системой π -электронов в молекуле дивинила (рис. 159). Низший незаполненный π -уровень такой системы (π_3) расположен ниже разрыхляющего π -уровня (π^*) изолированной карбонильной системы, что приводит к смещению полос в сторону длинных волн. Этот переход связан с полосой малой интенсивности 3200Å и может быть записан следующим образом:

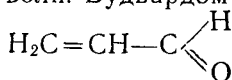


Полосу высокой интенсивности (2100Å) называют *K*-полосой. Она обусловлена переходом



аналогичным $N \rightarrow V$ переходу в дивиниле (1650Å).

Эти полосы поглощения имеются у всех α - и β -ненасыщенных карбонильных соединений, вследствие этого наличие интенсивной полосы в области спектра 210—250 мμ считается характерным для сопряжения этиленовой и карбонильной групп и с успехом используется для анализа. На положение максимумов двух указанных полос заметное влияние оказывает растворитель, смещая их на ± 15 мμ. Значение длины волны, соответствующей максимуму коротковолновой полосы поглощения, зависит также от числа замещенных групп в α -, β -ненасыщенных кетонах. В качестве α - и β -заместителей могут быть алкильные и полностью гидрированные ароматические радикалы. С увеличением числа таких нехромофорных заместителей максимум смещается в сторону длинных волн. Вудвардом установлено, что при переходе от незамещенного



соединения к монозамещенному в α - или β -по-

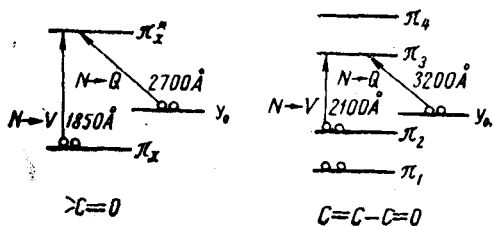


Рис. 159. Схема электронных переходов в молекулах, содержащих сопряжение этиленовой и карбонильной связей

положении максимум полосы поглощения смещается с 215 до 225 мμ, т. е. на 10 мμ. При переходе к дизамещенным (α, β или β, β) и тризамещенным (α, β, β) соединениям максимум поглощения последовательно смещается на 10 и на 20 мμ соответственно. Если заместитель образует одну экзоциклическую этиленовую связь (для ди- и тризамещенных соединений), то происходит дополнительное смещение в сторону больших длин волн на 5 мμ. Эти закономерности подтвердились на очень большом экспериментальном материале. В настоящее время ими можно пользоваться не только для установления наличия сопряженных C=C и C=O-связей, но и для определения числа нехромофорных заместителей в этом классе соединений.

Хромофоры сопряженных полиенов. Ряд интересных закономерностей был установлен при исследовании ультрафиолетовых спектров поглощения различных полиенов. Были изучены: дифенилполиены общей формулы $C_6H_5 - (CH = CH)_n - C_6H_5$ ($n = 1, \dots, 8$), полиеновые альдегиды $CH_3 - (CH = CH)_n - CHO$ ($n = 1, \dots, 7$), полиеновые карбоновые кислоты $CH_3 - (CH = CH)_n - COOH$ ($n = 1, \dots, 4$), полиацетилены $R - (C \equiv C)_n - R$ и др.

Первоначально были исследованы электронные спектры поглощения дифенилполиенов. Это изучение было предпринято с целью установления строения каротинов — важных биологических соединений. При изучении дифенилполиенов было установлено, что по мере увеличения числа двойных связей $C = C$ между углеродными атомами спектр поглощения смещается из ультрафиолетовой в видимую область спектра. Важно отметить, что при увеличении числа звеньев $C = C$ смещение $\Delta\lambda$ главной наиболее длинноволновой полосы поглощения постепенно уменьшается, так что длины волн $\lambda_{\text{макс}}$ этих полос образуют сходящийся ряд, что можно видеть из табл. 35.

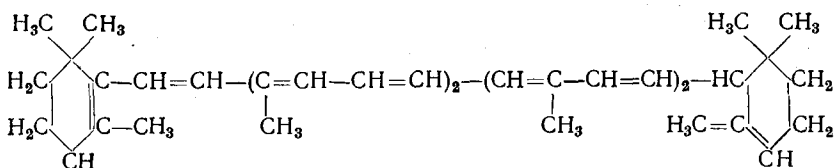
Таблица 35

Спектр поглощения дифенилполиенов

n	1	2	3	4	5	6	7
λ_1	(319)	352	377	404	424	445	465
λ_2	306	334	358	484	403	420	435
λ_3	294	316	343	363	387	400	413
							раст- воритель бензол

Показатель поглощения, соответствующий λ_1 , непрерывно возрастает от $\varepsilon = 24\,000$ для первого члена ряда до $\varepsilon = 135\,000$ для последнего члена ряда.

Каротиноиды — обширная группа растительных и животных пигментов желтого, оранжевого или красного цвета. В молекуле каротиноидов имеется от 7 до 12 двойных связей. Один из представителей этой группы — каротин $C_{40}H_{56}$ имеет следующую структуру:



При исследовании каротиноидов и разработке метода их анализа был установлен ряд закономерностей относительно смещения полос поглощения при введении в полиеновую систему заместителей или новых хромофоров. Можно считать, как правило, что смещение, вызванное концевой карбоксильной или эфирной группой, эквивалентно смещению, которое происходит при введении одной новой этиленовой связи (в ряду каротина 21 мμ), а смещение, вызванное фенильным радикалом, равно 30,5 мμ; метильный заместитель вызывает смещение на 5 мμ.

Сформулированные здесь правила справедливы и для некоторых других полиеновых соединений.

Спектр поглощения полиеновых альдегидов $\text{CH}_3 - (\text{CH} = \text{CH})_n - \text{CHO}$ в основном представлен одной интенсивной полосой. Однако у первого члена серии — кротонового альдегида ($n = 1$) — кроме этой полосы (λ 220 мμ) имеется еще одна полоса поглощения малой интенсивности (λ 322 мμ), а начиная с четвертого члена серии полоса слабой интенсивности появляется в области коротких длин волн по отношению к интенсивной полосе поглощения. Характер смещения в сторону больших длин волн при увеличении числа этиленовых связей в цепи можно проследить по следующему ряду значений длин волн, относящихся к максимуму поглощения основной полосы: 220, 271, 315, 353, 377 для $n = 1, 2, 3, 4, 5$ соответственно.

В случае сопряженных алифатических полиеновых кислот $\text{CH}_3 - (\text{CH} = \text{CH})_n - \text{COOH}$ полоса поглощения хромофора также смещается в сторону больших длин волн при увеличении числа этиленовых связей.

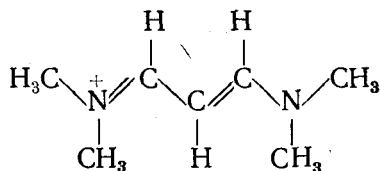
При растворении в гексане максимумам этих полос соответствуют длины волн 208, 261, 303, 332 мμ для $n = 1, 2, 3, 4$ соответственно.

Как было отмечено выше, здесь также увеличение полиеновой цепи на одну этиленовую связь производит неодинаковое смещение, а уменьшается к высоким членам каждого ряда, образуя как бы сходящуюся серию. Что касается зависимости интенсивности полос поглощения от длины полиеновой цепи, то для некоторых соединений установлена линейная связь между показателем поглощения в максимуме полосы и длиной цепи (дифенилполиены и полиеновые кислоты); в других случаях (поливиниловые альдегиды) имеются отклонения от линейной зависимости. Возможно, что эти отклонения обусловлены загрязнениями.

§ 85. ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ С ПОМОЩЬЮ «МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ» МОДЕЛИ

Описанные здесь закономерности, наблюдаемые в спектре полиенов, имеют ярко выраженный характер, что привело к поискам простых моделей, которые передавали бы правильно оптические свойства этих соединений и квантовомеханическое описание которых было бы осуществимо простыми математическими средствами. Следует отметить, что эти экспериментальные закономерности находятся в соответствии с расчетами по методу молекулярных орбит. В 1948 г. Бейлисом, а также Куном был предложен метод расчета электронных спектров поглощения, основанный на некотором подобии поведения π -электронов в сопряженной системе связей поведению электронов в металле. Было известно, что магнитные свойства бензола, нафталина и др. можно объяснить только предположив, что валентные электроны атомов в таких молекулах свободно перемещаются по периметрам их колец, создавая кольцевые электрические токи. Подобным же образом передачу влияния заместителя вдоль цепи сопряженных связей можно связать с

подвижностью π -электрона по всей системе этих связей. Эти результаты привели к использованию расчетных методов, которые применяются в теории металлов. Многие свойства металлов можно описать с помощью простой модели, согласно которой валентные электроны атомов, образующих металлическую решетку, передвигаются свободно внутри куска металла, отражаясь от его поверхности. Поведение электронов в металле аналогично поведению свободного электронного газа в ящике с непроницаемыми стенками (модель потенциального ящика). В молекулах красителей реализуются сходные условия. Рассмотрим в качестве примера молекулу цианина. Атомы C, N и H (кроме H в группах CH_3) в этой молекуле



находятся в одной плоскости и связаны σ - и π -связями. Образование σ -связей обусловлено участием одного валентного электрона от каждого атома C и N, причем каждый атом C и N, за исключением атомов углерода метильных групп, образует по три σ -связи. Остальные шесть π -электронов (включая неподеленную пару p -электронов атома азота) находятся в поле молекулярных остовов положительно заряженных атомов углерода и азота. Эти шесть электронов образуют π -электронный газ, электронное облако которого распределяется снизу и сверху плоскости, образуемой молекулярным остовом (рис. 160). Таким образом, в молекуле красителя, так же как и в куске металла, π -электрон можно рассматривать, как если бы он находился в одномерном потенциальном ящике, стенки которого были бы бесконечно высоки. Длина цепи молекулы красителя, в качестве модели которой можно взять молекулу полиена, равна длине ящика $L = Nl$, где l — длина звена $\text{HC}=\text{CH}-\text{CH}_2$, N — число звеньев в цепочке, равное числу пар подвижных π -электронов.

Решая одномерное уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi \quad \text{для } 0 \leq x \leq L,$$

получаем

$$\psi = A \sin \alpha x + B \cos \alpha x, \quad \text{где } \alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}.$$

Из условий равенства нулю волновой функции на границах участка, где потенциальная энергия обращается в бесконечность, получаем $B = 0$, $\alpha L = n\pi$, где $n = 1, 2, \dots$. Отсюда уровни энергии и ненормированные волновые функции будут равны

$$E = \frac{\hbar^2}{8mL^2} n^2, \quad \psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi n}{L} x.$$

Согласно принципу Паули, в каждом квантовом состоянии может находиться не более двух электронов. Следовательно, в невозбужденном

состоянии полиеновой цепочки длиной $L = Nl$ будут заняты электронами первые N уровней с энергиями от

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{h^2}{8mN^2l^2} \quad \text{до} \quad E_N = \frac{h^2}{8ml^2}.$$

При соответствующем возбуждении электрон будет переходить с последнего занятого уровня E_N на первый незанятый уровень E_{N+1} . Этому переходу будет соответствовать наиболее длинноволновая полоса поглощения, волновое число максимума которой определяется следующим выражением:

$$\begin{aligned} \nu_{см}^{-1} &= \frac{E_{N+1} - E_N}{h} = \frac{h}{8mN^2l^2} \{(N+1)^2 - N^2\} = \\ &= \frac{h}{8mN^2l^2} (2N+1), \end{aligned}$$

а длина волны

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{8mcl^2}{h} \cdot \frac{N^2}{2N+1}. \quad (15.7)$$

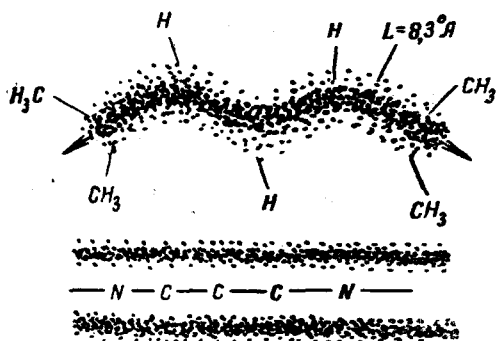
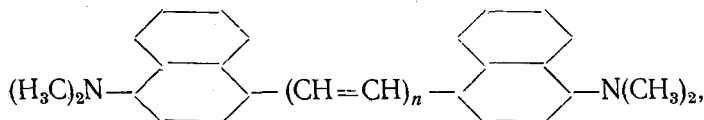


Рис. 160. Распределение π -электронной плотности в молекуле цианина. Вид сверху и сбоку

При достаточно больших N можно пренебречь единицей по сравнению с $2N$, и тогда получаем:

$$\lambda = \frac{4mcl^2}{h} N, \quad (15.8)$$

т. е. длина волны наиболее длинноволновой полосы поглощения должна линейно возрастать с увеличением числа сопряженных связей в полиеновой цепочке. Этот результат находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. Так, для ряда молекул красителей, строение которых можно выразить общей формулой



зависимость $\lambda_{\text{макс}}$ от числа n двойных связей $C=C$ выполняется количественно, в других случаях (см. выше) наблюдается качественное согласие между теорией и экспериментом (рис. 161).

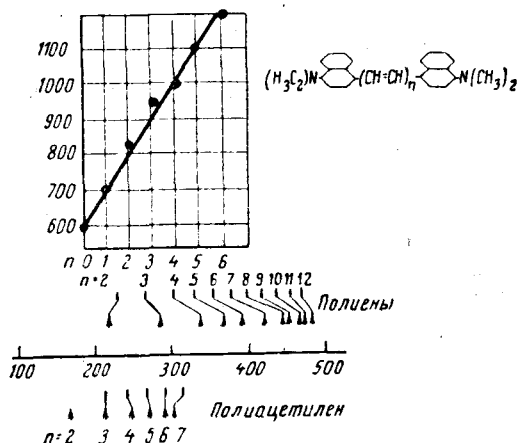
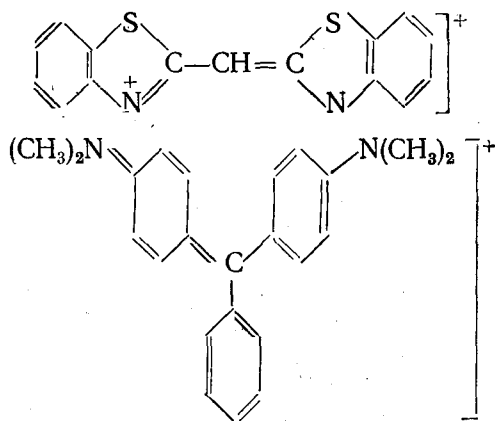


Рис. 161. Положение $\lambda_{\text{макс}}$ для катионов $[H_3CNC_7H_6(CH=CH)_nC_7H_6NCH_3]^+$ полиенов и полиацетиленов. Стрелками указаны вычисленные значения максимума полос поглощения, а линиями — их действительное положение, установленное опытом

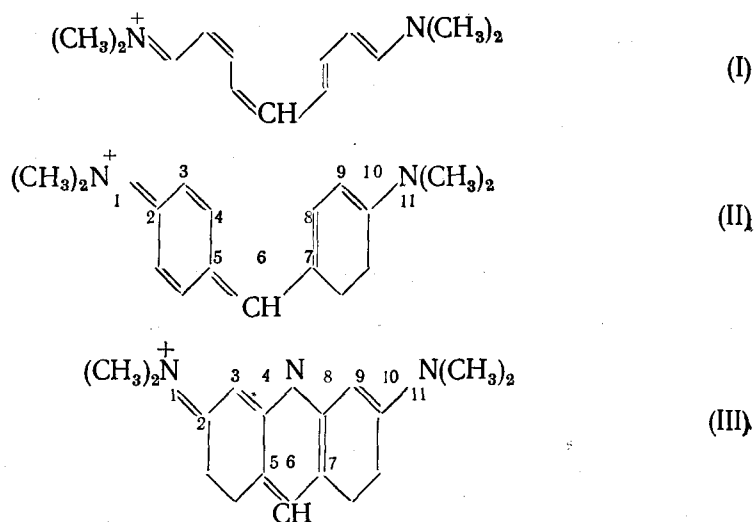
Модель молекулы полиена с π -электронами, свободно движущимися в потенциальном ящике, с успехом применялась к рассмотрению цветности красителей. Молекулы красителя можно рассматривать как состоящие из линейной или разветвленной сопряженной системы. Так, красители цианинового ряда можно рассматривать как линейную сопряженную систему, а трифенилметановые — как разветвленную систему сопряженных связей, что видно из их структурных формул:



Ион трифенилметанового красителя

Подобные сопряженные системы связей в каждом случае можно считать в грубом приближении за единый потенциальный ящик.

Такого рода модельные представления позволяют проанализировать действие различных заместителей. При переходе от молекулы цианина (I) к молекуле дифенилметанового красителя (II) положение максимума поглощения практически не изменяется. С точки зрения рассматриваемых модельных представлений



систему II можно рассматривать как систему I, обладающую слабым разветвлением, не влияющим на оптические свойства красителя. Наоборот, включение азота в качестве связующего мостика между углеродными атомами 4—8 (что равносильно переходу к молекуле акридина-оранжевого III) приводит к смещению полосы поглощения в сторону,

коротких длин волн. Введение атома азота с неподеленной парой электронов приводит к «укорочению» длины сопряженной системы связей и таким образом качественно объясняет наблюдаемый гипсохромный эффект. Подобным же образом объясняется и роль ауксохромов. Ауксохромы помимо их электронно-донорного или электронно-акцепторного действия (N, O, S — мощные источники подвижных π -электронов) непосредственно удлиняют сопряженную систему связей, увеличивают длину потенциального ящика.

§ 86. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Бензол. В области спектра с λ короче 1650Å бензол имеет несколько серий полос поглощения, относящихся к ридберговым переходам. В более длинноволновой области $\lambda > 1650\text{Å}$ молекула бензола имеет три системы полос поглощения: от 1650 до 1850, от 1850 до 2050 и от 2300 до 2700Å. Первая полоса имеет среднюю интенсивность ($\epsilon \approx 8000$), а вторая и третья являются относительно слабыми ($\epsilon \approx 200$); они соответствуют запрещенным переходам. Последняя полоса (2300—2700Å) имеет отчетливо выраженную колебательную структуру. Разность волновых чисел, соответствующих максимумам отдельных компонентов полосы, равна 923 и 879 см^{-1} . Эти частоты соответствуют полносимметричным колебаниям бензольного кольца в первом возбужденном состоянии; соответствующие значения для нижнего состояния равны 992 и 946 см^{-1} . Уменьшение колебательных частот объясняется некоторым увеличением размера скелета молекулы в возбужденном состоянии. Характерный спектр поглощения бензола представлен на рис. 89 (стр. 194).

Теоретический расчет электронного спектра бензола выполнен как методом молекулярных орбит, так и методом металлической модели молекулы. В том и другом случае теоретические вычисления находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Результаты довольно громоздки и потому здесь не приводятся.

Полоса поглощения 1850—2050Å расположена на границе рабочей области современных спектрофотометров и редко используется в аналитической практике. Полоса поглощения в области 2300—2700Å по наличию колебательной структуры характерна не только для бензола и некоторых его производных, но также и для ряда других ароматических соединений. Эти полосы с успехом используются для установления присутствия молекул ароматического ряда.

Замещение водорода бензольного кольца на алкильную группу приводит главным образом к смещению полосы 230—270 м μ в сторону больших длин волн, мало изменяя ее интенсивность и колебательную структуру. К соединениям с подобными свойствами относятся все гомологи бензола (толуол, этилбензол, ксилол, пропил- и бутилбензолы, триметилбензолы и др.). При замещении на гидроксильную — OH, метоксильную — OCH₃ и амино- — NH₂-группы интенсивность этой полосы

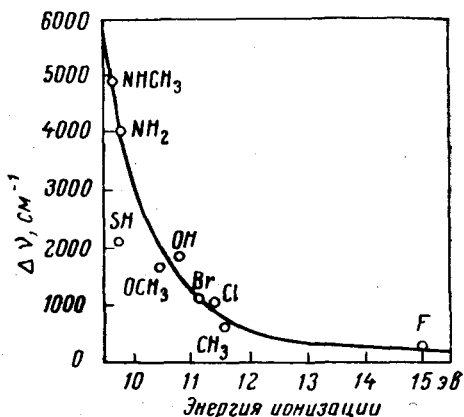
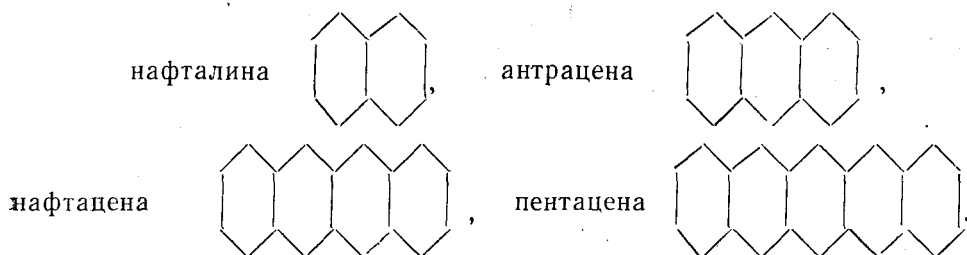


Рис. 162. Зависимость сдвига частоты электронного перехода при замещении в бензоле от энергии ионизации заместителя

значительно возрастает (примерно в 10 раз); одновременно с этим постепенно пропадает тонкая структура этой полосы. Значительное влияние на структуру полосы имеет растворитель. Расчеты по методу молекулярных орбит монозамещенных бензола показывают, что эффект сопряжения приблизительно пропорционален разности электроотрицательностей заместителя и атома углерода. Поскольку электроотрицательность атома измеряется суммой его энергий ионизации и сродства к электрону, то между энергией ионизации заместителя и смещением частоты полосы поглощения существует зависимость такого типа, как представлено на рис. 162.

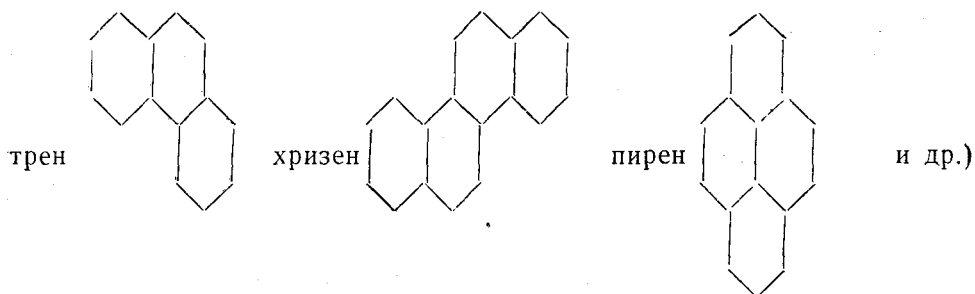
Если водород бензола замещается группой с кратными связями, это приводит к смещению полосы поглощения бензола в сторону больших длин волн. Природа этого смещения сходна с природой такового у замещенных этилена: увеличение длины сопряжений системы приводит к уменьшению расстояния между основным и возбужденным уровнями.

Углеводороды с конденсированными бензольными ядрами. Колебательная структура полосы поглощения, подобная структуре полосы поглощения бензола, сохраняется у соединений с конденсированными бензольными ядрами линейного типа:



При конденсации бензольных ядер, т. е. при переходе от бензола к нафталину, антрацену, нафтацену и пентацену, происходит смещение этой полосы поглощения в сторону больших длин волн. Нафтацен и пентацен поглощают уже в видимой области спектра и соответственно этому имеют желтую и голубую окраску.

Соединения с нелинейной конденсацией бензольных ядер (фенан-



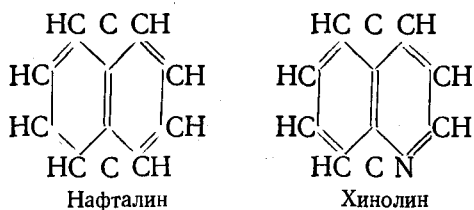
обладают более сложными спектрами поглощения. Их полосы поглощения очень интенсивны и хорошо изучены, поэтому эти вещества могут сравнительно легко обнаруживаться и количественно определяться методами абсорбционной спектрометрии.

Гетероциклические соединения. Гетероциклические соединения обладают хромоформными свойствами только в тех случаях, когда молекула имеет одну или несколько ненасыщенных связей. Примерами

таких соединений могут быть фуран, пиррол, тиофен, тиазол, пиридин, хинолин и др. Их структурные формулы и некоторые спектральные характеристики ($\lambda_{\text{макс}}$ и ϵ) приведены ниже:

Фуран	Тиофен	Пиррол	Тиазол	Пиразол	Пиридин
$\lambda_{\text{макс}}$ 200 μ , 10 000 235 μ , 3400	$\lambda_{\text{макс}}$ 235 μ , 4500	$\lambda_{\text{макс}}$ 210 μ , 16 000 340 μ , 300	$\lambda_{\text{макс}}$ 240 μ , 4000	$\lambda_{\text{макс}}$ 210 μ , 500 250 μ , 60	

Сравнение спектров поглощения шестичленных карбоциклических соединений со спектрами поглощения гетероциклических соединений обнаруживает отсутствие значительной разницы между ними. Так, спектр бензола мало отличается от спектра пиридина; спектр нафталина

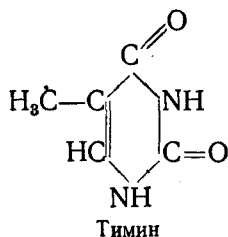
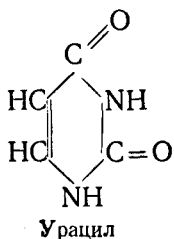


отличается от спектра хинолина лишь относительной интенсивностью и характером колебательной структуры, а не положением в спектре полос поглощения.

Пиримидины. Молекула пиримидина имеет в шестичленном цикле

два атома азота и три двойных связи в сопряженном

положении. Производные этой молекулы входят в качестве составных частей в нуклеиновые кислоты — биологически важные соединения. Полоса поглощения пиримидина расположена около 245 μ ($\epsilon \approx 3000$) и имеет слабо выраженную колебательную структуру. Галоидные и алкильные заместители вызывают небольшое (15 μ) смещение этой полосы в сторону больших длин волн и возрастание интенсивности до $\epsilon \approx 5000$. При введении в пиримидиновое кольцо карбонильных групп, находящихся в сопряжении с кольцом, как например в урациле и тимине, интенсивность поглощения резко увеличивается (до $\epsilon \approx 9000$)



ПРИБОРЫ ДЛЯ АНАЛИЗА ПО ЭЛЕКТРОННЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ

§ 87. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИБОРОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ПО ЭЛЕКТРОННЫМ СПЕКТРАМ

Для проведения анализов на основе использования электронных спектров молекул имеется два метода: колориметрический и абсорбционный. Колориметрический метод анализа впервые был применен в XVIII в. русским ученым В. М. Севергиным при анализе минеральных вод. В настоящее время этот метод еще используется в физико-химических исследованиях, однако постепенно вытесняется более точными абсорбционными методами анализа. По этой причине мы лишь кратко остановимся на его сущности, а более подробно опишем методы и приборы абсорбционного метода.

Колориметрический метод анализа. Колориметрический анализ применим к окрашенным растворам, для которых выполняется закон Бугера — Ламберта—Бера. Как было сказано выше (стр. 197), спектрофотометрический анализ можно вести не только в максимуме поглощения, но и вдали от него, и даже в области минимума поглощения, т. е. в области значительного относительного пропускания вещества. При колориметрическом анализе используется область спектра, в которой раствор прозрачен; цвет жидкости в проходящем свете будет определяться именно этой областью. В колориметрическом методе анализа концентрация исследуемого раствора определяется на основании установления тождественности его цвета с цветом стандартного раствора известной концентрации. В этих условиях на основании закона Бугера—Ламберта—Бера $D = \epsilon Cd$ для двух растворов можно написать следующее равенство:

$$C_1 d_1 = C_2 d_2,$$

где C_1 и d_1 — концентрация и толщина слоя исследуемого раствора, а C_2 и d_2 — соответствующие величины стандартного раствора. На использовании этого равенства основано устройство колориметра Дюбюка, в котором тождественность цвета достигается изменением толщины слоя растворов. На рис. 163 представлена схема этого колориметра. Свет лампы накаливания (1) объективом (2) направляется в виде двух параллельных пучков на кюветы с исследуемым (3) и стандартным (3') растворами; толщина слоя жидкостей может изменяться с помощью перемещения по высоте стеклянных цилиндров (4) и (4'). После прохождения кювет лучи собираются с помощью призмы и образуют две половины поля сравнения. Толщины растворов подбираются так, чтобы поля

сравнения были тождественными по цвету. Равенство обеих половин цветного поля соответствует равенству оптических плотностей исследуемого и стандартного растворов. Концентрация исследуемого вещества будет определяться по формуле

$$C_1 = \frac{C_2 d_2}{d_1}.$$

Если цвет раствора определяется несколькими полосами поглощения, иногда бывает трудно достигнуть тождественности цвета сравниваемых фотометрических полей. В этих случаях применяют светофильтры, для того чтобы величина поглощения раствора в проходящем монохроматизированном свете определялась только одной полосой поглощения. При введении светофильтров фотометрическое равновесие полей сравнения достигается с большей определенностью.

Абсорбционные методы анализа по электронным спектрам. Эти методы основаны на измерении поглощения света исследуемым веществом в какой-либо узкой спектральной области или на измерении полного спектра поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях. Приборы, применяемые для решения этих задач, можно разделить на две группы: фотометры, в которых выделение необходимой области спектра достигается светофильтрами, и спектрофотометры — приборы для измерения спектров поглощения веществ в широкой области спектра. Фотометры используются главным образом для выполнения чисто аналитических задач. В настоящее время существуют такие конструкции фотометров, которые позволяют производить непрерывное измерение и регистрацию концентрации во времени; в этих устройствах анализируемое вещество (газ или жидкость) протекает через кювету. Подобные фотометры могут быть использованы для автоматического регулирования производственных процессов.

Спектрофотометры используются как для производства количественного определения состава вещества, так и для изучения строения вещества по характеру его спектра. По роду приемников излучения фотометры и спектрофотометры можно разделить на три класса: визуальные, фотографические и фотоэлектрические.

По способу получения кривой спектрального пропускания образца спектрофотометры разделяются на системы, где измерения производятся «по точкам» через определенный спектральный интервал, и на системы, в которых осуществляется непрерывная запись спектра.

Подобно спектральным приборам, предназначенным для инфракрасной области спектра, фотометрические и спектрофотометрические приборы для видимой и ультрафиолетовой областей также можно разделить на две категории: однолучевые и двухлучевые. Каждый фотометр и спектрофотометр любой категории состоят из нескольких узлов. Эти узлы у приборов разных си-

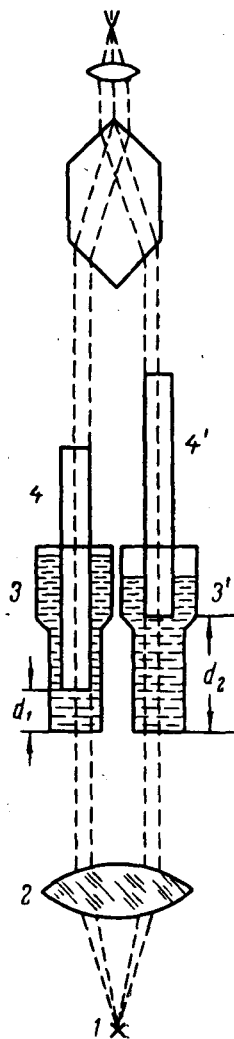


Рис. 163. Оптическая схема колориметра Дюбоска

стем имеют одно и то же назначение, но различаются по конструкции. Такими общими узлами для двухлучевых приборов служат обычно: 1) источник света; 2) оптическая система осветителя, первоначально делящая излучение источника на два идентичных световых потока, а затем сводящая их вместе после прохождения через поглощающее вещество; 3) кюветы для анализируемых веществ; 4) монохроматор (или светофильтр); 5) приемник излучения; 6) измерительный прибор или регистрирующая система. Однолучевые системы отличаются от двухлучевых конструкцией осветительной системы и способом регистрации спектра. Приведем описание отдельных узлов фотометрических приборов и основные требования, которые должны к ним предъявляться для правильной эксплуатации приборов.

Источники излучения

Для спектрофотометрии в видимой и ультрафиолетовой областях спектра используются лампы накаливания и источники света, основанные на возбуждении свечения при прохождении электрического тока через пары металлов и газы (водород и криптон). Электрический разряд через пары ртути, кадмия, цинка и таллия возбуждает интенсивное излучение, сосредоточенное в узких спектральных линиях. Набор этих ламп дает ряд спектральных линий, более или менее равномерно расположенных в видимой области спектра. Эти линии удобно использовать в совокупности со светофильтрами для выделения отдельных узких (монокроматических) участков в видимой области спектра в фотометрах. Электрический разряд через водород и криптон возбуждает очень интенсивное излучение с непрерывным распределением энергии, проходящим через всю видимую и ультрафиолетовую области спектра вплоть до 1850\AA . Эти источники света особенно удобны для ультрафиолетовой области спектра. В спектрофотометрах с фотографической регистрацией спектра в качестве источника света используется также искровой разряд между металлическими электродами.

Для всех типов спектрофотометров особенно важное значение имеет стабилизация светового потока источника излучения. Основной причиной, вызывающей колебания светового потока ламп накаливания, оказывается нестабильность напряжения на лампе. Установлено, что изменение напряжения питания на 1% вызывает изменение светового потока ламп накаливания на $\sim 4\%$. Такая величина нестабильности может вызывать весьма большие погрешности при проведении анализа на однолучевых системах и на фотометрах с применением светофильтров, выделяющих широкие участки спектра. В последнем случае изменение напряжения питания лампы и связанное с ним изменение температуры нити накаливания приводят к изменению спектрального состава излучения, пропускаемого светофильтром, и тем самым к изменению установленной при градуировке прибора зависимости между световым потоком и фототоком.

В случае источников излучения, использующих дуговой разряд в парах металлов или газов, изменение светового потока, проходящего через щель монохроматора, вызывается как нестабильностью источника питания, так и перемещением шнура разряда относительно электродов. Если светящийся столб разряда проектируется на входную щель спектрометра, то его перемещение приводит к изменению освещенности щели и, следовательно, к изменению величины светового потока, проходящего через щель. Это вызывает необходимость стабилизации не только режима питания, но и стабилизации светового потока.

Стабилизация светового потока источников излучения. Стабилизация светового потока ламп накаливания может быть обеспечена стабилизацией или тока, или напряжения, так как они однозначно связаны друг с другом, и осуществляется с помощью феррорезонансных стабилизаторов напряжения, барреторов и электронных устройств. Для малых токов промышленность выпускает устройства с высокой степенью стабилизации; для больших токов возникает необходимость применения для этих целей магнитных усилителей.

Стабилизация светового потока ламп газового разряда, используемых в спектрофотометрии, должна производиться не с помощью установления постоянного режима питания, а непосредственно стабилизацией светового потока.

Это осуществляется следующим образом (рис. 164). Параллельно стабилизируемой ртутной лампе (1) включается электронная лампа (2), выполняющая роль автоматически действующего шунта, регулирующего величину светового потока. После прохождения входной щели спектрометра (3) часть светового потока, используемого для измерений, направляется (путем отражения от прозрачной пластинки (7) или отражения от граней призмы) на вспомогательный фотоэлемент (4). Напряжение, снимаемое с его нагрузочного сопротивления (5), усиливается усилителем постоянного тока (6) и подается на сетку электронной лампы. Усилитель построен так, что при увеличении светового потока напряжение на сетке электронной лампы растет; при этом ее сопротивление падает, а следовательно, уменьшается и ток через ртутную лампу. При ослаблении светового потока происходит обратный процесс. Таким образом, действие электронной лампы — шунта препятствует изменению величины светового потока независимо от причины, его вызвавшей.

Такой стабилизатор можно назвать стабилизатором с отрицательной обратной связью по световому потоку. Его работа не сводится к стабилизации режима питания лампы; напротив, при перемещении светового потока освещенность щели восстанавливается изменением режима питания.

В фотометрах упрощенного типа для улучшения постоянства светового потока производится лишь стабилизация источника питания. В этом случае выгоднее производить стабилизацию тока, а не напряжения. Последнее обусловлено характером вольт-амперных характеристик газоразрядных ламп, которые показывают, что небольшому изменению напряжения соответствуют большие изменения тока.

Стабилизация тока осуществляется с помощью электронных устройств.

Осветительные системы фотометров

Осветительная система фотометра создает два идентичных параллельных пучка света, на пути которых располагаются кювета с анализируемым веществом и кювета сравнения, и проецирует их на приемники излучения или сводит их для получения двух соприкасающихся све-

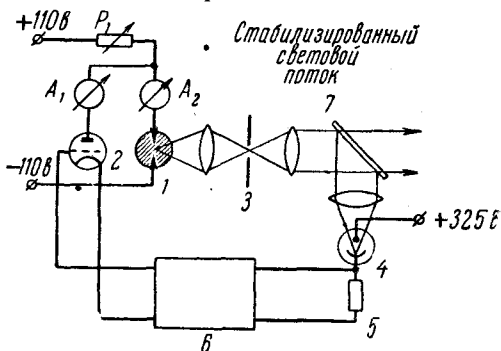
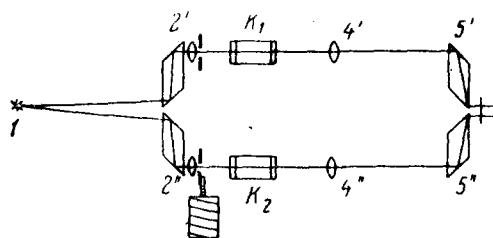


Рис. 164. Принципиальная схема стабилизатора с непосредственной стабилизацией светового потока

говых полей. В качестве примера на рис. 165 представлены оптические схемы осветителей. Источник света (1) располагается обычно в фокусе одной линзы (2) большого диаметра (рис. 165, а) или в фокусе двух одинаковых линз (2' и 2'') (рис. 165, б). С помощью этих средств достигается создание двух параллельных, разделенных в пространстве



пучков света. Сведение этих пучков производится с помощью ромба (3) — в первом случае или аналогичной системы линз (4' и 4'') и призм (5' и 5'') — во втором случае. Вторая система осветителя используется в универсальном фотометре (см. рис. 174).

Кюветы

Кюветы для видимой и ультрафиолетовой областей спектра изготавливаются из стекла и кварца; по устройству они не отличаются от кювет для инфракрасной области спектра. Стеклоплатные окошки обычно прозрачны лишь до 3400\AA ; для более коротковолновой области спектра употребляются окна из плавленого и кри-

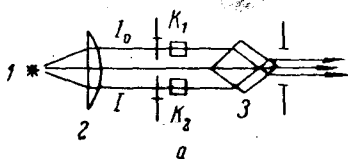


Рис. 165. Осветительные системы фотометров

сталлического кварца. Последние должны быть вырезаны перпендикулярно оптической оси, чтобы избежать эффектов, вызываемых двойным лучепреломлением.

Длину поглощающего слоя (внутреннюю толщину кюветы) следует выбирать такой, чтобы в максимуме полосы поглощения оптическая плотность образца находилась в пределах 0,3—0,5 при фотоэлектрических способах регистрации и 1,5—2 при фотографической спектрофотометрии.

В отличие от условий работы в инфракрасной области спектра для видимой и ультрафиолетовой областей спектра существует много хороших, вполне прозрачных растворителей. Поэтому в большинстве случаев нет необходимости пользоваться очень тонкими кюветами. Однако при исследовании поглощения чистых веществ и сильно поглощающих растворов применяются кюветы толщиной до 0,01 мм. При выполнении общих аналитических задач достаточны кюветы с толщинами слоев в 10, 4, 2, 1, 0,5 см. Толщина поглощающего слоя вещества должна быть измерена с погрешностью не более $\pm 0,15\%$, что будет соответствовать максимальной ошибке измерения плотности около $\pm 0,00075$ при плотности 0,5 и $\pm 0,0023$ при плотности 1,5.

Поверхности окошек обычных кювет должны быть плоскими с отступлением от плоскости, не превышающим один-два микрона; плоскопараллельность окошек должна быть выдержана также с большой точностью.

Для определения наиболее подходящей концентрации раствора, которую следует использовать при разработке метода анализа, часто используют кювету с переменной толщиной слоя, получившую название трубки Бэли. Такие кюветы снабжены микрометрическим приспособлением, с помощью которого можно устанавливать толщину слоя с точностью до $\pm 5\text{ мк}$.

Монохроматизация излучения

В простых фотометрах монохроматизация излучения производится с помощью так называемых зональных светофильтров. Эти светофильтры могут быть как широкополосные, делящие всю видимую область спектра примерно на три равные области пропускания, так и узкополосные, выделяющие спектральные участки шириной от 5 до 15 мμ.

Спектральная характеристика окрашенных желатиновых светофильтров приведена на рис. 166. Подобные же наборы могут быть составлены из стекла, окрашенного в массе. Имеются также стеклянные светофильтры, предназначенные для выделения отдельных спектральных линий ртутного спектра. В последние годы разработаны интерференционные монохроматические светофильтры, принцип устройства которых основан на использовании интерференции с разностью хода высокого порядка. Их характеристики приведены в разделе люминесценции (см. § 100).

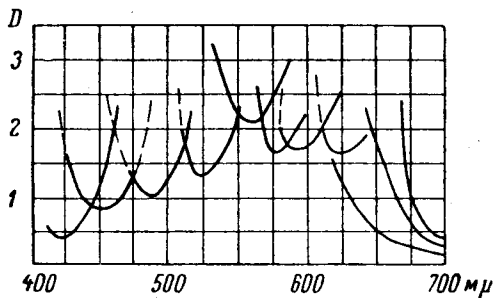


Рис. 166. Спектральное пропускание зональных светофильтров

В хороших моделях спектрофотометров монохроматизация излучения осуществляется с помощью спектрографов средней дисперсии (типа ИСП-28, ИСП-51) или монохроматоров типа УМ и др., которые могут выделять узкие участки спектра шириной 1—5 мμ.

§ 88. ПРИЕМНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ

В спектрофотометрических системах, предназначенных для работы в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, используются три вида приемников излучения: глаз человека, фотоэлектрические приемники (фотоэлементы, фотоэлектронные умножители, фотосопротивления) и фотографическая пластинка.

Глаз человека

Фотометрические свойства глаза человека характеризуются величиной его контрастной чувствительности, т. е. способностью различать разницу в яркости двух световых полей. Она определяется отношением $\frac{B}{\Delta B}$, где B — яркость фона, а ΔB — разность яркостей фона и объекта.

Обратная величина $\frac{\Delta B}{B}$ называется порогом контрастности. При колориметрических (цветовых) измерениях имеет значение цветовой контраст, способность устанавливать различие в окраске (цвете) сравниваемых световых полей.

Яркий порог контрастности глаза человека зависит от яркости светового поля и его цвета. При работе на визуальных фотометрах порог контрастности глаза наблюдателя ограничивает точность фотометрирования. В красной области спектра ошибки фотометрирования доходят до 5%, в желто-зеленой — до 1—2%, а в фиолетовой — до 10%.

Фотоэлектрические приемники излучения

В настоящее время в качестве приемников излучения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра широкое распространение нашли устройства, основанные на использовании фотоэлектрических явлений: а) внешнего фотоэффекта — вакуумные фотоэлементы; б) внутреннего фотоэффекта — фотосопротивления; в) фотогальванического эффекта — фотоэлементы с запирающим слоем.

Вакуумные фотоэлементы. Одно из важных свойств любого приемника излучения заключается в существовании линейной связи между световым потоком и измеряемым параметром приемника. В вакуумных фотоэлементах с катодами из чистых металлов закон Столетова о пропорциональности фототока световому потоку выполняется строго; в фотоэлементах со сложным катодом (кислородно-цезиевым или сурьмяно-цезиевым или др.) этот закон выполняется только для малых световых потоков (≈ 1 лм).

При спектрофотометрических измерениях обычно имеют дело именно с малыми световыми потоками, поэтому можно утверждать, что линейность ответа вакуумных фотоэлементов вполне удовлетворительна.

Необходимо знать, что фототок в вакуумных фотоэлементах при данном уровне освещения достигает максимальной величины (насыщения) только при определенном значении приложенного напряжения. Напряжение насыщения зависит от уровня освещения (рис. 167). Фотометрические измерения проводят только в области насыщения, чтобы случайные изменения

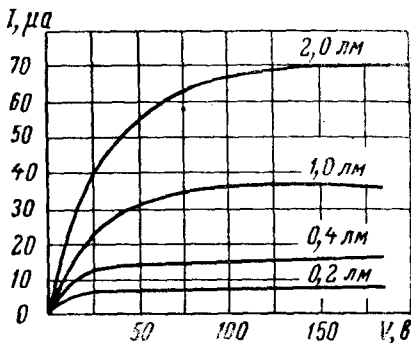


Рис. 167. Зависимость фототока от напряжения при различных уровнях освещенности

напряжения не влияли на результаты измерения.

Другая важная характеристика приемника излучения относится к его спектральной чувствительности. Вакуумные фотоэлементы с сурьмяно-цезиевыми и кислородно-цезиевыми катодами по спектральной чувствительности значительно отличаются. Первые более чувствительны в видимой и ультрафиолетовой областях спектра от 250 до 550 мк, а вторые имеют дополнительный максимум чувствительности, позволяющий производить измерения от 600 до 900 мк (см. рис. 46 и 168). Эти фотоэлементы различны также и по интегральной чувствительности. Интегральная чувствительность кислородно-цезиевых вакуумных фотоэлементов составляет 20—40 мкА/лм, а сурьмяно-цезиевых — 60—140 мкА/лм.

Применение в качестве приемников излучения вакуумных фотоэлементов с кислородно-цезиевыми и сурьмяно-цезиевыми катодами позволяет проводить спектрофотометрические измерения в широкой области спектра от 200 до 1000 мк.

Вакуумные фотоэлементы обладают ценным свойством: они практически безынерционны вплоть до световых импульсов 10^4 гц, что позволяет эксплуатировать их в условиях прерывистого освещения.

Однако вакуумные фотоэлементы имеют ряд существенных недостатков. Один из них выражается в смещении нуля, т. е. в изменении величины фототока при освещении фотоэлемента постоянным световым потоком. Это явление обусловлено вторично-электронными эффектами

и изменением температуры катода; последнее, в частности, приводит к изменению сопротивления полупроводящего слоя сложного катода и, таким образом, влияет на фототок. Вторым недостатком заключается в так называемом «утомлении» элемента — понижении его чувствительности при длительном освещении фотокатода. Утомление фотоэлемента, по-видимому, обусловлено уменьшением количества электронов в поверхностном слое сложного катода. Оно исчезает во время темновых пауз. Третий недостаток вакуумных фотоэлементов состоит в изменении

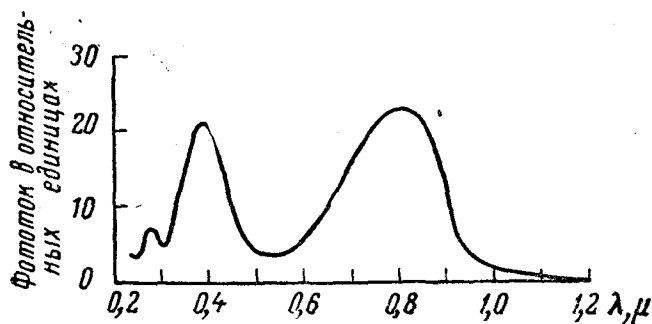


Рис. 168. Спектральная характеристика вакуумного кислородно-цезиевого фотоэлемента

во времени спектральной и интегральной чувствительности (старение). Некоторые из этих недостатков исключаются применением прерывистого освещения и последующего усиления фототока усилителями переменного тока.

При световых потоках, которые существуют в современных фотометрах и спектрофотометрах, фототоки в вакуумных фотоэлементах меньше 10^{-8} а. Это вызывает необходимость применения электронных усилителей. В 1930 г. Л. А. Кубецким был разработан прибор, в котором усиление фототока производится внутри самого фотоэлемента с помощью использования вторичной электронной эмиссии. Явление вторичной электронной эмиссии заключается в том, что электроны, обладающие достаточной скоростью, при ударе о поверхность выбивают вторичные электроны, число которых может быть в несколько раз больше первичных электронов. Вакуумные фотоэлементы, в которых вторичная электронная эмиссия используется для усиления фототока, получили название фотоэлектронных умножителей (ФЭУ).

Фотоэлектронный умножитель состоит из катода, ряда промежуточных электродов, эмиттеров и анода (рис. 169). Световой поток, падающий на катод, вырывает несколько электронов, которые под действием ускоряющего поля попадают на первый эмиттер S_1 и выбивают из него значительно большее количество вторичных электронов. Вторичные электроны также ускоряются полем и выбивают из второго эмитте-

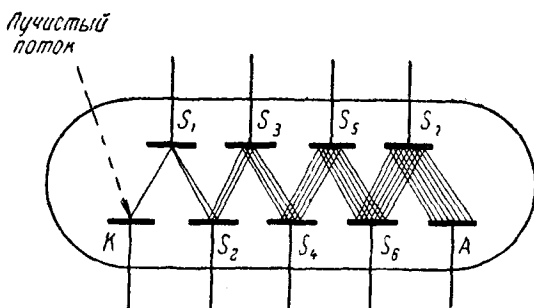


Рис. 169. Принципиальная схема фотоэлектронного умножителя

ра s_2 новые вторичные электроны, количество которых увеличивается еще в несколько раз. При 9—13 каскадах усиления фототок может быть усилен в 10^6 раз. Интегральная чувствительность отечественных фотоумножителей с сурьмяно-цезиевыми и кислородно-цезиевыми катодами при рабочем напряжении около 1000 в равняется 1 а/лм.

В табл. 36 приведены основные параметры двух типов фотоэлектронных умножителей ФЭУ-19 и ФЭУ-22, причем первый из них относится к типу спектрометрических.

Материал катода определяет спектральные и некоторые физические свойства фотоэлектронных умножителей, поэтому эти свойства умножителей сходны со свойствами соответствующих вакуумных фотоэлементов.

Таблица 36

Сравнение свойств фотоумножителей ФЭУ-19 и ФЭУ-22

Основные параметры ФЭУ	ФЭУ-19	ФЭУ-22
Тип катода	Sb—Cs	Ag—O—Cs
Оптический выход	торцевой	боковой
Общая спектральная область чувствительности	3000—6000 Å	до 10 000 Å
Спектральная область максимальной чувствительности	3900±300 Å	7500±1000 Å
Число каскадов	13	13
Интегральная чувствительность катода	35 μa/л	10 μa/л
Максимальный ток на выходе, μa	200	300
При рабочем напряжении в 900 в:		
а) чувствительность, а/лм	1	
б) темновой ток, а	$3 \cdot 10^{-10}$	
При рабочем напряжении в 1150 в:		
а) чувствительность, а/лм	10	
б) темновой ток, а	$3 \cdot 10^{-9}$	
При рабочем напряжении в 1250 в:		
а) чувствительность, а/лм		1
б) темновой ток, а		$5 \cdot 10^{-8}$
При рабочем напряжении в 1400 в:		
а) чувствительность, а/лм		4,5
б) темновой ток, а		$1,5 \cdot 10^{-8}$

О спектральной чувствительности фотоумножителей можно судить по данным, приведенным в табл. 36. Для фотоумножителей характерно значительное возрастание утомляемости при непрерывной работе прибора, вследствие которой интегральная чувствительность понижается в несколько раз.

Фотоумножители применяются главным образом в условиях малых световых потоков, когда имеется линейная связь между световым потоком и фототоком.

Фотосопротивления. Фотосопротивления представляют собой полупроводники, у которых под действием света число носителей тока (электроны и дырки) значительно возрастает, вследствие чего сопротивление падает. Это свойство используется для измерения светового потока. В качестве фотосопротивления используются такие полупроводники, как закись меди, кристаллический селен, сернистый таллий, сернистый свинец и др.

У фотосопротивлений отсутствует линейная связь между величиной светового потока и изменением сопротивления. По этой причине они мало пригодны для целей точной фотометрии. Обычно фотосопротивле-

ния используются только в инфракрасной области спектра. У некоторых полупроводников спектральная чувствительность достигает 5—6 μ .

Фотоэлементы с запирающим слоем основаны на использовании фотогальванического явления. Последнее связано с возникновением электродвижущей силы при освещении системы, состоящей из двух электродов, разделенных полупроводником или электролитом. Этот эффект тесно связан с присутствием барьерного слоя высокого сопротивления, обладающего свойствами односторонней проводимости.

Фотоэлементы с запирающим слоем имеют большое преимущество, так как они не требуют для обнаружения фототока внешнего электро-

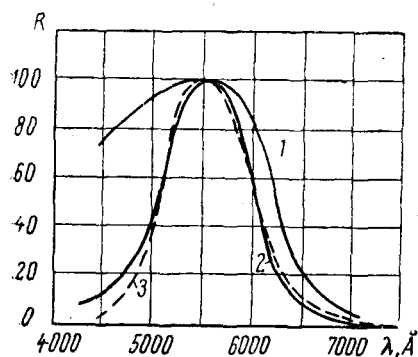


Рис. 170. Спектральная чувствительность селенового фотоэлемента: 1 — без исправления; 2 — с корректирующим светофильтром; 3 — кривая чувствительности человеческого глаза

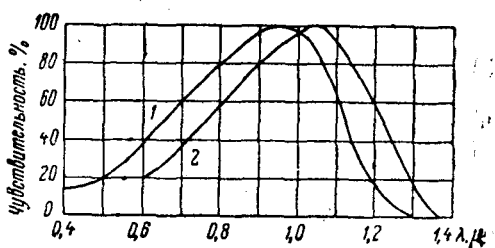


Рис. 171. Спектральные характеристики сернисто-талиевого (1) и сернисто-серебряного (2) фотоэлементов

нейная связь между падающим световым потоком и фототоком. Применение таких фотоэлементов ограничено малыми световыми потоками, это вызывает необходимость использовать электронные усилители и является определенным недостатком этих приборов.

Необходимо упомянуть о весьма ценном свойстве селенового фотоэлемента, которое состоит в том, что максимум его спектральной чувствительности практически совпадает с максимумом чувствительности человеческого глаза при дневном освещении. С помощью подбора светофильтров кривую спектральной чувствительности селенового фотоэлемента можно привести к совпадению с кривой чувствительности человеческого глаза; это используется при светотехнических измерениях (рис. 170).

Спектральные кривые чувствительности сернисто-талиевого и сернисто-серебряного фотоэлементов близки друг другу: максимум их лежит около 1 μ ; у сернисто-серебряного фотоэлемента вся кривая спектральной чувствительности сдвинута в длинноволновую область спектра (рис. 171).

Фотографические эмульсии

Фотометрические свойства фотографических эмульсий были подробно рассмотрены раньше (см. § 15).

§ 89. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПРОПУСКАНИЯ ВЕЩЕСТВА

Существуют четыре метода измерения пропускания: 1) метод последовательного измерения световых потоков I_0 и I (метод пропорциональных отклонений, аналогичный применяемому в однолучевых инфракрас-

ных спектрометрах; 2) метод электрической компенсации: фототоки, вызванные двумя световыми потоками I_0 и I , компенсируются обычно применением потенциометров; 3) метод оптической компенсации, при котором световой поток канала сравнения уменьшается тем или иным способом до достижения равенства со световым потоком, прошедшим через измеряемый образец; установление равенства производится визуально, фотоэлектрически или фотографически; 4) фотографический метод.

Метод пропорциональных отклонений используется в установке УМ (универсальный монохроматор). В этом приборе в качестве приемника излучения служит фотоэлемент (или фотоумножитель). Фототок регистрируется с помощью гальванометра. При измерении спектра поглоще-

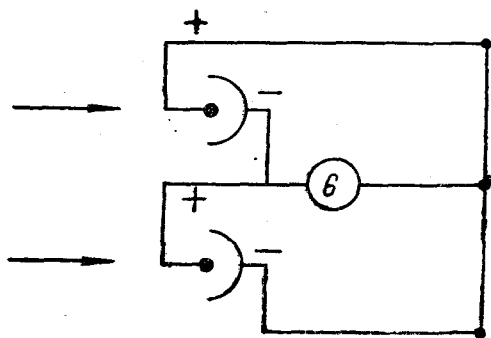


Рис. 172. Простая дифференциальная схема включения фотоэлементов

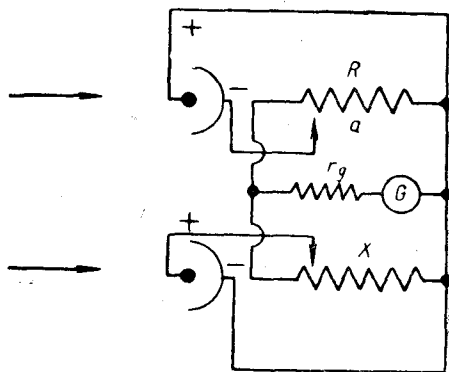


Рис. 173. Дифференциальная схема включения фотоэлементов

ния раствора для каждой установки монохроматора на определенную длину волны производят снятие двух показаний гальванометра, соответствующих введению в световой поток кюветы с раствором и кюветы с растворителем (I и I_0). По полученным значениям I/I_0 строят кривую пропускания образца.

Метод электрической компенсации. Фотометры с электрической компенсацией изготавливаются в различных вариантах: а) с применением двух приемников излучения, устанавливаемых в канале образца и в канале сравнения, и б) с применением одного приемника излучения.

В первом случае используются дифференциальные потенциометрические схемы: фототоки от двух одинаковых фотоэлементов направлены навстречу друг другу и при равенстве световых потоков взаимно компенсируются (рис. 172). Такие простые системы не исключают флуктуаций светового потока и потому не получили распространения. Более совершенные схемы (рис. 173) свободны от этих недостатков. Схема, представленная на этом рисунке, дает возможность получить пропускание образца по отсчету потенциометра. Ток через гальванометр от первого фотоэлемента, в канале которого стоит образец с пропусканием T ,

$$i_1 = kIT \frac{a}{R + r_g}, \text{ ток от второго фотоэлемента } i_2 = kl \frac{x}{R + r_g},$$

где k — коэффициент пропорциональности между световым потоком I и фототоком, R , r_g , a , x — значения сопротивлений. Изменяя сопротивление потенциометра при равенстве i_1 и i_2 , получим $x = aT$, т. е. показание потенциометра x пропорционально значению пропускания образца. Это позволяет выбрать условия работы такими, чтобы при $T=1$ x было рав-

но максимальному значению (например, 100), тогда при исследовании поглощения значения сопротивления потенциометра при нулевом показании гальванометра будут численно равны пропусканию образца, выраженному в процентах.

Эта схема имеет то преимущество перед схемой, показанной на рис. 172, что в момент снятия показаний (ток гальванометра равен нулю) компенсируются флуктуации светового потока источника излучения. Напишем выражение для тока, текущего через гальванометр:

$$i_g = i_2 - i_1 = \frac{kIx}{R + r_g} - \frac{kIaT}{R + r_g}.$$

Дифференцируя это выражение по I , получим:

$$\frac{\Delta i_g}{\Delta I} = \frac{kx}{R + r_g} - \frac{k a T}{R + r_g}.$$

Чтобы флуктуации фототока, обусловленные нестабильностью светового потока, отсутствовали, должно быть $\frac{\Delta i_g}{\Delta I} = 0$; это осуществляется, когда $x = aT$, т. е. в момент снятия показаний с потенциометра (при $i_1 = i_2$).

В качестве приемников излучения в этих приборах используются селеновые фотоэлементы, характеризующиеся стабильной линейной характеристикой и достаточной абсолютной чувствительностью. Фотометры с применением дифференциальных схем получили широкое распространение вследствие стабильности их работы.

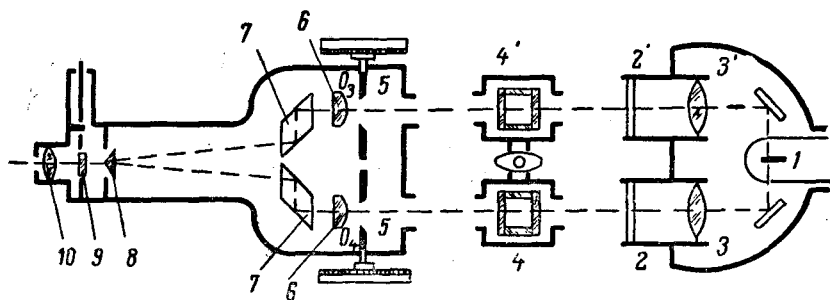


Рис. 174. Универсальный фотометр

Методы оптической компенсации. 1) Изменением площади отверстия, через которое проходит световой поток. Это изменение осуществляется сужением или расширением специальной диафрагмы, которое происходит при вращении барабана, на боковой поверхности которого нанесена измерительная шкала. Необходимое условие правильной работы этого фотометрического устройства — равномерное распределение светового потока по площади отверстия. Измерительное устройство этого типа применяется в фотоэлектрическом колориметре (рис. 174) и универсальном фотометре ФМ.

2) Применением поляризационных фотометров, закономерное изменение светового потока в которых осуществляется с помощью поляризации излучения. Действие этих приборов основано на использовании закона Малю. Согласно последнему, естественный свет после прохождения через два поляризующих прибора, соответствующие плоскости которых образуют угол φ , дает поток, интенсивность которого пропорциональна $\cos^2 \varphi$. Это выражение является законом ослабления для приборов, в которых поляризационные призмы используются только в

одном пучке. В большинстве приборов в анализатор попадают два пучка, поляризованные во взаимно перпендикулярных плоскостях. Равенство двух световых потоков I и I_0 в этом случае достигается при условии $I \cos^2 \alpha = I_0 \cos^2 (90^\circ - \alpha) = I_0 \sin^2 \alpha$, откуда следует, что пропускание $I/I_0 = \operatorname{tg}^2 \alpha$. Этот тип компенсации используется в несколько измененном виде в регистрирующем спектрофотометре для видимой области спектра СФ-2М.

3) Способ, основанный на использовании закона Тальбота. Последний состоит в том, что при прерывистом попадании в глаз света, частота которого настолько велика, что наблюдатель не замечает мелькания, получаемое им слитное восприятие равно тому, которое произвела бы на глаз та же световая энергия, если бы она поступала в глаз непрерывно. Прерывание света обычно осуществляется с помощью вращающегося секторного диска. В фотометрах используются либо два, либо

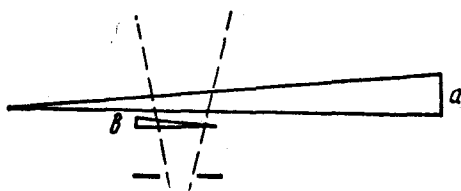


Рис. 175. Фотометрический клин

один секторный диск. В первом случае вращающийся сектор с постоянным углом раскрытия (обычно 180°) прерывает пучок света, проходящий сквозь исследуемый образец, в то время как пучок сравнения прерывается с той же частотой вторым секторным диском с переменным углом раскрытия φ (от 0 до 180°). Во втором случае на одной и

той же оси укреплены два сектора: один с постоянным углом раскрытия, а другой с переменным углом раскрытия. Последний случай осуществлен в фотометрической приставке к спектрографу ИСП-53. Мерой пропускания служит отношение $\frac{\varphi}{180}$; обычно секторы градуированы или в единицах

оптической плотности, или в единицах пропускания. Секторные фотометры в сочетании с визуальными наблюдениями обычно имеют приспособление, позволяющее изменять раскрытие сектора и делать отсчеты по шкале, не прерывая вращения. Секторный диск не изменяет геометрии светового пучка; секторные фотометры считаются наиболее точными и универсальными. Они применяются также и в сочетании с фотографической регистрацией излучения.

4) Способ, основанный на закономерном ослаблении светового потока путем поглощения света фотометрическим клином. Последний представляет собой равномерно нарастающую толщу однородного поглощающего слоя, например из нейтрального серого стекла (рис. 175). Ослабление светового потока, проходящего через такое устройство, будет зависеть от толщины слоя d . Эту величину можно определить соотношением $d = \theta l$, где θ — малый угол клина, а l — расстояние от его начала до места прохождения пучка. $\frac{I_0}{I} = 10^{a\theta l}$ (где a — показатель

поглощения стекла) или оптическая плотность клина $D = a\theta l$. Вместе с подклином b — дополнительным клином, с помощью которого достигается одинаковая плотность ослабителя по всему сечению пучка света, оптическая плотность любого участка фотометрического клина будет определяться уравнением $D = kl + D_0$, где $k = a\theta$ — константа клина, а D_0 — начальная плотность клина. Эта прямолинейная зависимость плотности D клина от его длины l дает возможность нанести равномерную шкалу оптической плотности. Для уменьшения габарита фотометрического клина вместо линейного клина может быть изготовлен кольцевой (круговой) клин.

Фотометрический клин не изменяет геометрию светового потока и широко используется как в приборах прецизионных, так и в приборах, предназначенных для рядовых измерений, например в фотоколориметре ФЭК-М.

Характеристика ошибок при измерении пропускания. Источниками случайных ошибок при измерении пропускания с помощью фотометров и спектрофотометров могут быть колебания светового потока источника излучения и невоспроизводимость положения образца. Главными источниками систематических ошибок являются: а) несовершенство гальванометра, непропорциональность отклонения стрелки (или поворота зеркала) силе тока, б) несовершенство фотоэлемента (отсутствие линейной связи между световым потоком и фототоком), в) недостаточная чистота спектра, вызванная широкими щелями монохроматора или широким спектральным участком, выделяемым светофильтром.

Случайные ошибки, обусловленные колебаниями светового потока источника излучения, сказываются при использовании метода пропорциональных отклонений и метода электрической компенсации с одним фотоэлементом, когда фототок компенсируется противотоком от аккумулятора; они не сказываются при использовании метода электрической компенсации с двумя фотоэлементами и с одним фотоэлементом в случае использования модулированных световых потоков; этот источник ошибок не влияет на точность измерений также при использовании методов оптической компенсации и фотографической спектрофотометрии.

Систематические ошибки, обусловленные непропорциональностью фототока световому потоку, исключаются только в случае оптической компенсации, когда гальванометр является только индикатором, а измерителем служит ослабитель (диафрагма, вращающийся сектор, клин и др.).

М. В. Савостьянова сопоставила точности различных методов измерения пропускания. Оказалось, что сочетание оптической компенсации с одним фотоэлектрическим приемником излучения (фотоэлементом) дает наиболее точные результаты.

§ 90. ФОТОМЕТРЫ И СПЕКТРОФОТОМЕТРЫ

Фотометр ФМ. Наиболее распространенным визуальным фотометром является фотометр Пульфриха, выпускаемый отечественной промышленностью под маркой ФМ. Оптическая схема этого фотометра представлена на рис. 174.

В качестве источника излучения используется специальная лампа со спиральной нитью накаливания (1). В осветительной системе фотометра имеются матовые стекла (2 и 2'), которые служат вторичными источниками света большого сечения и дают с помощью объективов (3 и 3') два световых потока. Эти потоки проходят через две разделенные в пространстве кюветы (с раствором и растворителем) (4 и 4') и две измерительные диафрагмы (5 и 5'); далее с помощью объективов (6 и 6') и параллелепипедов (7 и 7') образуются изображения матовых стекол вблизи от бипризмы (8). Световые поля, образуемые бипризмой, рассматриваются с помощью окуляра (10). В этой системе объективы (6 и 6') оказываются строго равномерно освещенными, поэтому перед ними можно ставить измерительные диафрагмы.

Метод измерения пропускания на фотометре очень прост.

Измеряемый раствор помещается на пути правого пучка света, растворитель — левого пучка. Правая диафрагма раскрывается полностью (отсчет 100 по шкале пропускания). Яркость двух половин поля

уравновешивают с помощью левой диафрагмы. Производят отсчет пропускания по левому барабану. Затем меняют местами раствор и растворитель. При полностью открытой диафрагме производят выравнивание светового поля, изменяя размер правой диафрагмы вращением правого барабана, по которому берут отсчет пропускания. Полученные значения двух отсчетов усредняют.

Перед окуляром устанавливается набор зональных светофильтров (9), позволяющий производить простые спектрофотометрические измерения.

Фотометр ФЭК-Н-54. Фотометр ФЭК-Н-54 является фотоэлектрической модификацией фотометра ФМ. Оптическую схему его см. на рис. 176.

Свет от лампы накаливания (1) проходит через конденсоры (2), светофильтры (4), объективы (5) и кюветы (6), отражаясь по пути от зеркал (3). Далее правый пучок проходит через диафрагму (7), а левый через нейтральный клин (8) и поступают на фотоэлементы (9). В качестве последних используются сурьмяно-цезиевые вакуумные фотоэлементы типа СЦВ-6. Фотоэлементы включены по дифференциальной схеме. Напряжение с сопротивлений подается на одну из управляющих сеток электронной лампы, работающей в схеме усилителя постоянного тока. Усилитель собран по мостиковой схеме. В диагональ моста включен гальванометр с чувствительностью $1 \cdot 10^{-6}$ а. Баланс моста достигается перемещением движка потенциометра. При измерениях пропускания в правую кювету наливают исследуемый раствор, а в левую растворитель и при полном раскрытии измерительной диафрагмы (7) (отсчет 100 по шкале барабана) фототоки, возникающие в фотоэлементах (9), компенсируют нейтральным круговым клином (8); при этом стрелка гальванометра (11) приводится к нулевому делению. После этого раствор заменяется растворителем. Нарушенное равновесие фототоков восстанавливается уменьшением сечения пучка с помощью диафрагмы (7), указатель гальванометра снова приводится к нулю. Отсчет по шкале барабана диафрагмы непосредственно дает коэффициент пропускания света, выделенного светофильтром (4). Прибор снабжен семью светофильтрами. В фотометре имеется шунт для регулировки чувствительности гальванометра.

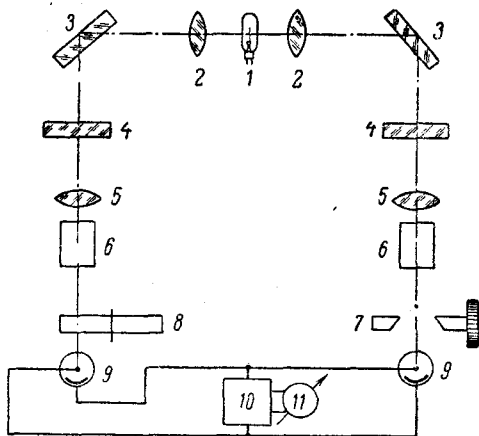


Рис. 176. Оптическая схема фотометра ФЭК-Н-54

При измерениях пропускания в правую кювету наливают исследуемый раствор, а в левую растворитель и при полном раскрытии измерительной диафрагмы (7) (отсчет 100 по шкале барабана) фототоки, возникающие в фотоэлементах (9), компенсируют нейтральным круговым клином (8); при этом стрелка гальванометра (11) приводится к нулевому делению. После этого раствор заменяется растворителем. Нарушенное равновесие фототоков восстанавливается уменьшением сечения пучка с помощью диафрагмы (7), указатель гальванометра снова приводится к нулю. Отсчет по шкале барабана диафрагмы непосредственно дает коэффициент пропускания света, выделенного светофильтром (4). Прибор снабжен семью светофильтрами. В фотометре имеется шунт для регулировки чувствительности гальванометра.

Автоматический регистрирующий спектрофотометр СФ-2М и СФ-10. В этом приборе удачно соединены поляризационное фотометрическое устройство с фотоэлектрическим измерением и регистрацией. Прибор предназначен для измерения пропускания и отражения в видимой области спектра от 400 до 750 мμ. Оптическая ширина щели спектрометра постоянна по всему спектру и может изменяться в пределах 2—4 мμ. Продолжительность записи всего спектра может быть выбрана от 3 до 10 минут. Для получения большой дисперсии и разрешающей способности в приборе используется двойной монохроматор со стеклянной оптикой. Ширина щели монохроматора автоматически изменяется по мере

сканирования спектра в соответствии с дисперсией призм, так что ширина выделяемого выходной щелью спектрального интервала остается постоянной по всему спектру.

Принцип действия прибора основан на том, что один и тот же фотозадающий освещают поочередно пучком света, прошедшим через исследуемый образец (или отраженный от него), и пучком сравнения. Ток в цепи фотозадающего пульсирует до тех пор, пока интенсивности обоих пучков света не сравниваются. Уменьшение светового потока пучка сравнения осуществляется с помощью поляризационного устройства. Схема спектрофотометра СФ-2М приведена на рис. 177. Свет от кино-

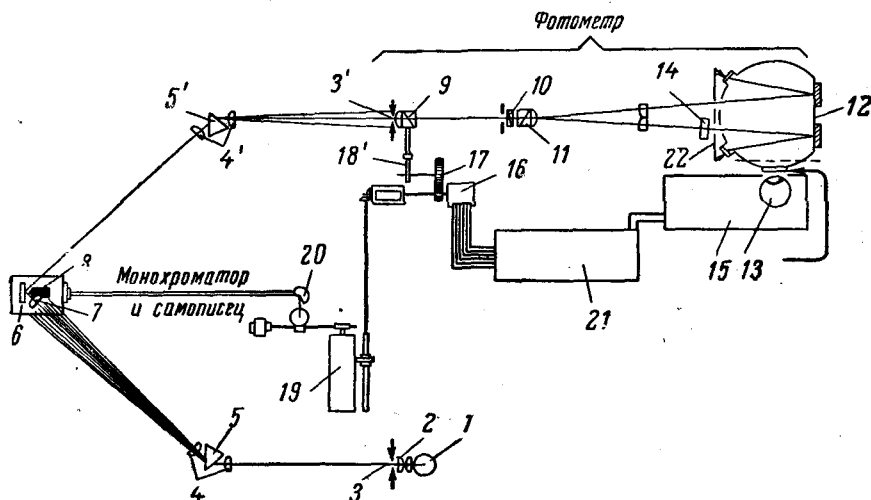


Рис. 177. Схема спектрофотометра СФ-2М

проекционной лампы (1) разлагается двойным монохроматором (5—5') и поступает на щель (3'). Выходящий из щели (3') монохроматический пучок света проходит через двоякопреломляющую призму Рошона № 1 (9), которая разделяет его на два пучка, поляризованных во взаимно перпендикулярных направлениях; один из них срезается диафрагмой. Далее плоско поляризованный пучок света проходит через призму Волластона (10) и вновь делится на два пучка, поляризованных во взаимно перпендикулярных плоскостях. Оба пучка проходят через призму Рошона № 2 (11) и каждый из них разделяется на два; два из четырех пучков срезаются диафрагмами, а два со взаимно перпендикулярной поляризацией попадают в интегрирующую сферу (12) и действуют на фотозадающий (13). На пути одного из последних двух пучков устанавливается образец (14), поглощение которого измеряют.

Вторая призма Рошона вращается с частотой 50 гц и тем самым создает плавную модуляцию световых потоков.

Если мощность пучка сравнения будет равна мощности пучка, прошедшего через образец, то на входе усилителя напряжения (15) фототок будет равен нулю; если же мощности световых пучков будут различны, то на вход усилителя поступит переменный сигнал, фаза которого будет совпадать с фазой пучка большей мощности. Напряжение сигнала усиливается и подается в обмотку якоря реверсивного электродвигателя (16), вызывая его вращение. С помощью червячного редуктора (17) и фотометрических кулачков (18) электродвигатель поворачивает первую призму Рошона № 1, действующую подобно анализатору поляризованного излучения и одновременно передвигает перо записывающего устройства (20).

вающего механизма (19). Призма Рошона будет поворачиваться до тех пор, пока мощности пучков не сравняются. Направление вращения мотора, поворачивающего эту призму, зависит от того, в какой фазе друг по отношению к другу находятся чередующиеся пучки света различных интенсивностей. Это направление всегда таково, что интенсивности пучков выравниваются. Вращение призмы связано с перемещением пера записывающего устройства посредством одного из двух фотометрических кулачков. При расчете образующей кулачков учтен закон гашения света в пучке сравнения, в результате чего запись производится или в процентах пропускания, или в единицах оптической плотности. Перемещение пера синхронизировано с перемещением средней щели (8) монохроматора, причем последнее производится посредством устройства (20),

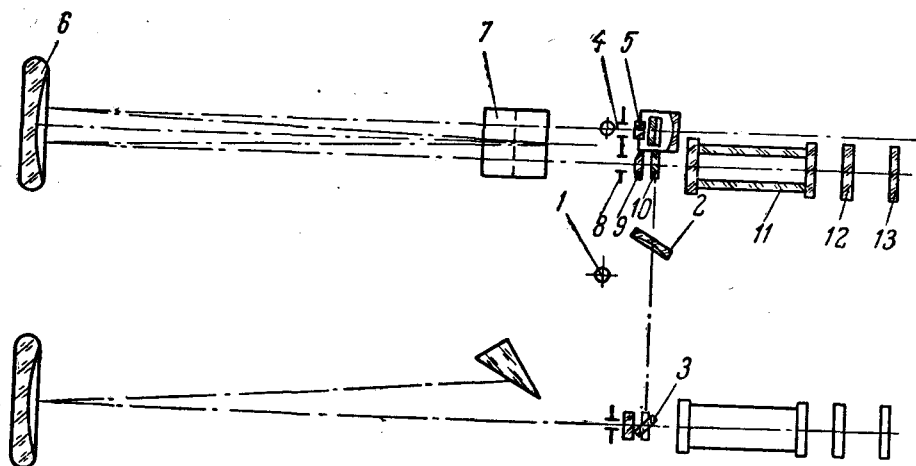


Рис. 178. Оптическая схема спектрофотометра СФ-4: 1 — источник света; 2 и 3 — зеркала осветительной системы; 4 — входная щель; 5 и 12 — защитные пластинки; 6 — зеркальный объектив; 7 — призма; 8 — выходная щель; 9 — линза; 10 — фильтр, поглощающий рассеянное излучение; 11 — измеряемый образец; 13 — фотоэлемент

которое осуществляет линейную развертку спектра относительно длин волн.

Приемником излучения служит фотоэлемент. Фототоки усиливаются электронными усилителями напряжения и мощности (21), которые обеспечивают хорошую точность записи спектра: погрешность записи спектра не превосходит 0,2—0,3%.

В настоящее время в прибор внесен ряд усовершенствований: уменьшены его габаритные размеры, повышена стабильность регистрации спектра, реализована возможность записи спектров отражения порошкообразных веществ. Модернизированный прибор выпускается под маркой СФ-10.

Спектрофотометр СФ-4 предназначен для измерения пропускания (или оптической плотности) образца относительно эталона, пропускание которого принимается за 100% (а оптическая плотность — равной нулю). Прибор позволяет производить эти измерения в широкой области спектра от 2100 до 11 000 Å. Он снабжен кварцевой призмой, установленной по автоколлимационной схеме Литтрова (рис. 178). Для коллимации света используется зеркало с фокусным расстоянием 500 мм. В качестве источников света служат: лампа накаливания, водородная

лампа и ртутная лампа с дуговым разрядом. Для уменьшения рассеянного света используются светофильтры, которые снижают посторонний свет до величины, меньшей 0,2%. Прибор снабжен двумя фотоэлементами: кислородно-цезиевым для измерений в области спектра от 650 до 1100 мμ и сурьмяно-цезиевым — для измерений в области спектра 220—650 мμ. Фототоки усиливаются двухкаскадным усилителем постоянного тока, который обеспечивает измерение пропускания с погрешностью, не превышающей $\pm 1\%$. При измерении образцов, пропускание которых меньше 10%, усилительная схема позволяет увеличить чувствительность измерения пропускания в 10 раз, используя всю шкалу потенциометра для измерения пропускания в пределах от 0,1 до 10%.

В этом приборе осуществлен метод фотоэлектрической компенсации. Последняя осуществляется следующим образом. Фототок от освещенного фотоэлемента создает падение напряжения на высокоомном сопротивлении нагрузки. Величина фототока пропорциональна световому потоку, падающему на фотоэлемент, а следовательно и падение напряжения пропорционально этой величине. Таким образом, измерением падения напряжения можно измерить световой поток. В приборе вместо измерения напряжения производится компенсация фототока в высокоомном сопротивлении током противоположного направления, снимаемым с потенциометра. Контроль этой компенсации производится с помощью миллиамперметра, шкала которого имеет нуль посередине. Потенциометр калиброван в процентах пропускания от 0 до 100 и в единицах оптической плотности от 0 до 2.

Определение оптической плотности или пропускания образца производится в следующем порядке. Вращением лимба устанавливается длина волны, для которой необходимо произвести измерение. Компенсируется темновой ток. Отсчетную шкалу устанавливают на 100% пропускания. Вводят в пучок света кювету сравнения и устанавливают ширину щели и чувствительность таким образом, чтобы миллиамперметр показывал нуль. Затем в пучок света вводят измеряемый образец и, регулируя потенциометр, снова добиваются нулевого показания прибора. После этого по измерительной шкале (шкале потенциометра) отсчитывают процент пропускания или оптическую плотность. Для измерения полного спектра производят измерения пропускания или оптической плотности через каждые 5 мμ, или, в случае сложного спектра, более часто.

Для получения большой разрешающей способности в видимой и близкой инфракрасной областях спектра в настоящее время нашей промышленностью выпускается спектрофотометр, подобный СФ-4, но со стеклянной оптикой под маркой СФ-5, а также прибор с дифракционной решеткой вместо призмы — спектрофотометр ДСФ-1. В этом приборе применяется плоская отражательная решетка или реплика с 600 штрихов на 1 мм. Рабочая область прибора 210—1100 мμ.

Спектрофотометры с фотографической регистрацией излучения. Эти приборы очень широко использовались 10—15 лет назад, до разработки быстро и стабильно работающих устройств с применением электроники, и представляли собой комбинацию кварцевого или стеклянного спектрографа средней дисперсии с вращающимся фотометрическим сектором и осветителем с раздвоением пучка. В качестве источника света в таких системах служит излучение искрового разряда между металлическими электродами или водородная лампа (электрический разряд в атмосфере водорода), или лампа накаливания.

Как уже говорилось, вращающийся сектор с постоянным углом раскрытия прерывает световой пучок, проходящий сквозь исследуемый

образец, а сектор с переменным углом раскрытия прерывает пучок сравнения. При фотографировании источника света через такую систему получают два спектра, расположенные один над другим: спектр пучка сравнения, ослабленного в заданном отношении раскрытия сектора, и спектр поглощения образца; при какой-то одной длине волны (или нескольких длинах волн, в разных областях спектра) почернения пластинки будут одинаковыми в обоих спектрах. Для этой длины волны пропускание образца будет численно равно отношению угла раскрытия сектора канала сравнения к постоянному углу раскрытия сектора канала образца $\left(\frac{\varphi}{180^\circ}\right)$. Для получения полного спектра образца фотографируют ряд

спектров (10—15), изменяя каждый раз раскрытие сектора пучка сравнения настолько, чтобы ослабление пучка сравнения соответствовало 0,1 оптической плотности. Причем при малых углах раскрытия сектора пучка сравнения фотографирование производят с большей экспозицией, чем при больших углах раскрытия. Экспонированную описанным образом фотопластинку проявляют, фиксируют и высушивают. Далее производят визуальное фотометрирование фотопластинки. Тщательно просматривают каждую пару спектров, находят и отмечают точкой места равного почернения. Если мысленно провести через все точки плавную кривую, то последняя будет представлять спектр пропускания образца. Данные с фотопластинки легко перенести на бумагу. Для градуировки по длинам волн на пластинку экспонируют спектр железа.

По точности измерений спектрофотометры с фотографической регистрацией значительно уступают современным спектрофотометрам с фотоэлектрическими приемниками излучения.

Прибор для непрерывного абсорбционного анализа и регистрации концентрации газов и паров. В качестве примера такого устройства рассмотрим фотометр, разработанный А. А. Бабушкиным, Б. А. Гвоздевым и П. Я. Глазуновым. Этот прибор может выполнять функции автоматического регулирования производственного процесса, он предназначен для непрерывного определения концентрации газов, поглощающих видимое или ультрафиолетовое излучение. Схема прибора приведена на рис. 179. В качестве монохроматора может быть использован любой спектрограф средней дисперсии. В фокальной плоскости спектрографа установлены две регулируемые щели: одна (4) — рабочая для выделения ультрафиолетового излучения в области поглощения газа, другая (5) — в видимой области спектра для сравнения интенсивностей и компенсации колебания светового потока источника излучения. Щель, выделяющая ультрафиолетовое излучение, способна перемещаться, благодаря чему можно выделить монохроматическое излучение любой длины волны спектра ртути. Это позволяет настроить прибор для определения концентрации различных газов, имеющих полосы поглощения в широком диапазоне длин волн ультрафиолетового излучения.

Фотометрическое устройство выполнено в виде приставки к спектрографу. В нем вмонтированы: сменная кювета с кварцевыми окнами (6), через которую пропускается исследуемый газ; флуоресцирующий экран из виллемита (7) для преобразования ультрафиолетового излучения в видимое, и приемники излучения. В качестве последних используются фотоэлектронные умножители ФЭУ-19. Один из них (8) регистрирует изменения светового потока, связанные с изменением концентрации поглощающего газа, другой (9) служит для сравнения интенсивности и компенсации колебаний светового потока источника излучения. В зависимости от коэффициента поглощения газа и диапазона измерения концентраций могут быть использованы кюветы от 2 до 50 мм толщины.

Фототоки приемников излучения усиливаются балансным усилителем, выполненным по мостовой схеме. Плечами моста являются триоды лампы 6Н9 и сопротивления R3 и R7. В диагональ моста включены измерительный прибор (микроамперметр на 200 μ а), регистрирующий прибор (ЭПП-09) и ограничивающие сопротивления R5 и R6. Балансировка моста производится при заполнении кюветы газом, концентрация которого должна соответствовать нулевому показанию прибора (нижний предел измеряемой концентрации). Это производится уравниванием интенсивностей световых

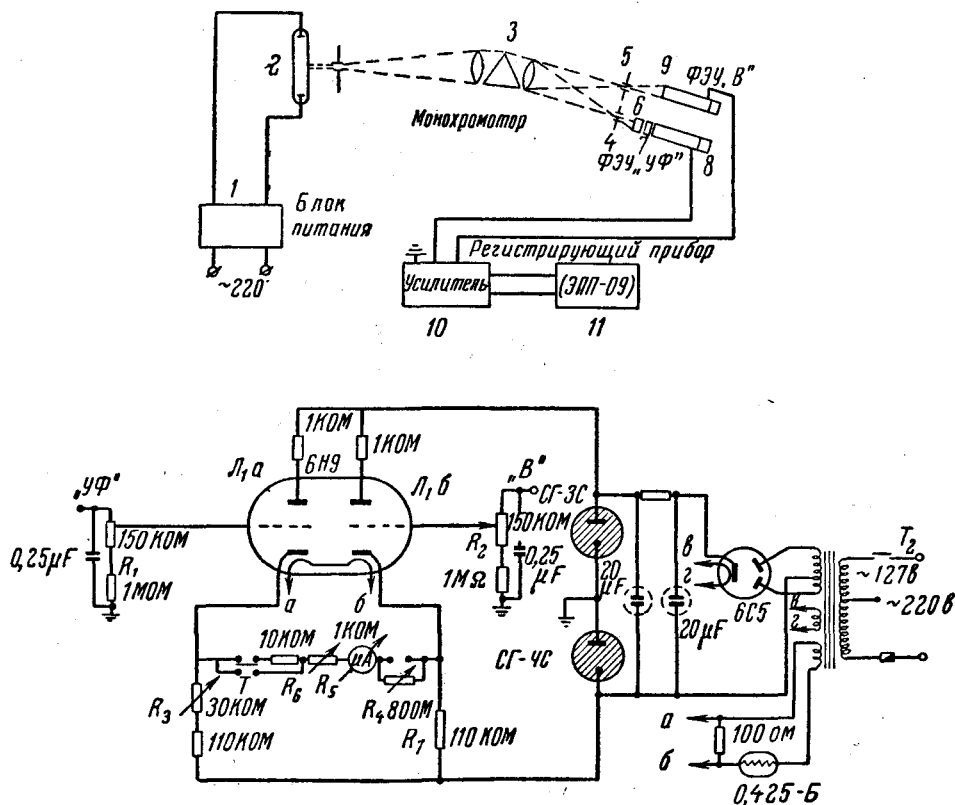


Рис. 179. Блок-схема и схема усилителя спектрофотометра ИФХ АН СССР

потоков щелями (4 и 5). Установка верхнего предела измеряемых концентраций осуществляется изменением чувствительности прибора сопротивлением R6 при отключенном ограничивающем сопротивлении R5. Таким образом, показания прибора будут соответствовать изменению концентрации поглощающего газа в определенных, заранее выбранных пределах. Пределы измерения можно менять в широком диапазоне концентраций, подбирая для этого соответствующую толщину кюветы и ограничивающие сопротивления R5 и R6. Этим способом расширяется шкала и повышается точность отсчета измеряемых концентраций. Точность показаний прибора $\pm 1,2\%$.

Показания прибора при предельных значениях концентраций могут быть преобразованы в сигналы для регулирования концентрации; таким образом спектрофотометрический прибор может выполнять функции автоматического регулирования производственного процесса.

Калибровка спектрофотометров по пропусканию. Для проверки правильности измерений пропускания или оптической плотности существуют стандарты спектрального пропускания. Последние представляют собой водные растворы некоторых солей: растворы сульфата меди, сульфата кобальта-аммония и хромата калия. Первые два раствора служат стандартами спектрального пропускания для видимой области спектра

(350—590 мμ), а третий — для ультрафиолетовой области (210—335 мμ). Спектральное пропускание этих растворов было тщательно промерено на различных типах спектрофотометров и средние значения их оптической плотности приняты за стандарты. Растворы упомянутых солей оказались весьма стабильными.

В качестве примера, приводим значения пропускания водного раствора сульфата кобальта-аммония в толщине слоя 10,00 мм для линий ртутного спектра:

4047	4358	4916	5016	5461	5780	*5876	6678
0,967	0,904	0,708	0,682	0,813	0,951	0,962	0,980.

Состав раствора: сульфат кобальта-аммония — 14,481 г, серная кислота (уд. вес 1,835) — 10,00 мл, вода дистиллированная — до 1000 мл.

КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗЫ ПО ЭЛЕКТРОННЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

§ 91. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПО ЭЛЕКТРОННЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Идентификация индивидуальных веществ. Выше было показано, что наличие характеристической частоты колебаний в колебательном спектре позволяет сделать однозначное заключение о присутствии в исследуемом образце молекул, содержащих определенную атомную группу, а по совокупности всех частот колебаний можно сделать заключение о строении молекул. Электронные спектры поглощения дают менее определенную информацию о характере исследуемого соединения. Мы видели, что обычно эти спектры представлены двумя-тремя, редко — пятью полосами поглощения, *если не принимать в расчет колебательной структуры электронных полос поглощения некоторых молекул (бензол и его производные, соединения с конденсированными бензольными ядрами).*

Наличие в электронном спектре полосы поглощения может свидетельствовать в лучшем случае только о присутствии определенной хромофорной группы. Однако если это заключение производится на основании измерения поглощения на небольшом участке спектра, то его нельзя считать однозначным, поскольку иногда различные хромофоры могут поглощать в одной и той же области спектра. Достоверность заключения несколько увеличивается, если измерения распространены на более широкую область спектра. Для однозначной идентификации исследуемого вещества записывают его спектр поглощения в различных активных растворителях и сравнивают полученные данные с соответствующими спектрами сходного вещества известного состава. Если спектры поглощения этих двух веществ в разных растворителях совпадают, то можно с уверенностью говорить об идентичности химического состава этих веществ.

Если спектр вещества изменяется при изменении рН раствора, то идентичность веществ можно установить путем записи спектров растворов при различных значениях рН. В этом случае критерием идентичности исследуемого и сравниваемого соединений будет тождественность спектров этих веществ, полученных при различной кислотности растворителя.

При идентификации соединений по их электронному спектру следует учитывать также интенсивность полос поглощения. Различные органические соединения могут значительно отличаться друг от друга по этому параметру. В некоторых случаях интенсивность полос поглощения двух

соединений настолько отличается, что спутать их невозможно, если даже они поглощают в одной и той же области спектра, например для ацетона $\epsilon_{\text{макс}} = 17$, а для фенола $\epsilon_{\text{макс}} = 1450$.

Идентификация исследуемого вещества может быть сделана сравнительно быстро, если спектральные кривые нанесены в виде кривых зависимости логарифма оптической плотности от частоты или длины волны; в этом случае форма кривой не зависит от концентрации раствора. Желательно, кроме того, чтобы спектры исследуемого и сравниваемого веществ были вычерчены на прозрачной бумаге; в этом случае сравнение производится наложением одного спектра на другой.

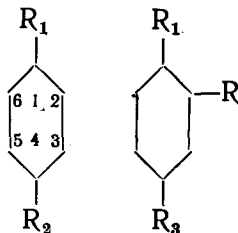
Для идентификации неизвестных веществ при помощи спектров поглощения необходимо располагать набором стандартных кривых поглощения известных веществ. В настоящее время существуют атласы электронных спектров поглощения органических и неорганических веществ. Разработаны также системы документации спектров электронного поглощения с помощью перфорированных карт, подобные тем, которые существуют для колебательных спектров.

Анализ структурно-группового состава. Электронные спектры поглощения, несмотря на их относительно меньший избирательный характер, являются одним из эффективных средств установления состава вещества. По этой причине они широко и успешно используются при качественных анализах в самых разнообразных областях науки и техники.

В качестве примера рассмотрим метод анализа структурно-группового состава узких керосиновых фракций погонов нефти, разработанный в Институте нефти АН СССР под руководством М. М. Кусакова.

При разработке анализа названных веществ использовалась эмпирическая закономерность, которая заключается в том, что положение и интенсивность основных максимумов поглощения метил- и алкилбензолов состава C_8-C_{10} практически остаются неизменными для определенного типа замещения у бензольного кольца и не зависят от числа углеродных атомов в боковых алкильных цепях.

Спектры поглощения моноциклических ароматических фракций, кипящих в интервале $165-200^\circ\text{C}$, представляют собой (рис. 180 и 181) полосу поглощения в области $240-280 \text{ м}\mu$, которая имеет четко выраженную структуру. В большинстве спектров максимумы поглощения приходятся на одни и те же длины волн: 253, 259, 262, 265, 273 и 276 $\text{м}\mu$. Положение этих максимумов соответствует главным максимумам поглощения моно-, ди- и триалкилзамещенных бензолов. Это дало возможность установить присутствие как некоторых индивидуальных триметилбензолов, так и диалкилбензолов определенного типа замещения. Алкилбензолы строения 1, 4 и 1, 2, 4



имели высокую интенсивность поглощения и определялись с большой достоверностью. Алкилбензолы моно-, 1,2-, 1,3-ди-, 1,3,5-тризамещенные имели более низкую интенсивность поглощения, однако достаточную для их определения.

Спектры поглощения фракций, содержащих гомологи бензола, в интервале температур кипения от 200 до 300° имели характер, аналогичный спектрам фракций, выкипающих до 200°. Максимумы поглощения в спектрах различных фракций приходились на те же длины волн: 253, 259, 262, 273 и на 278 мμ.

Неизменность положения основных максимумов поглощения в спектрах фракций, кипящих от 200 до 300°, позволила считать, что алкилбензолы C_{10} — C_{14} определенного типа замещения имеют те же максимумы поглощения, что и соответствующие им алкилбензолы

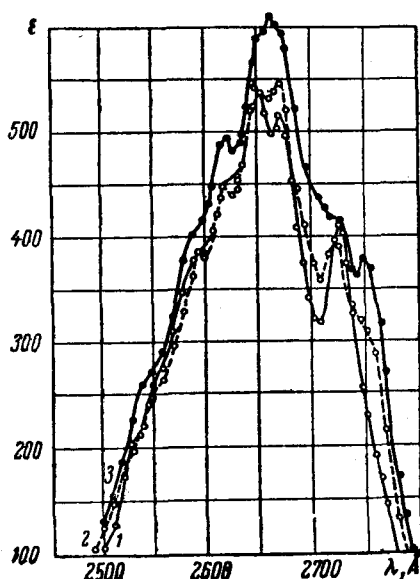


Рис. 180. Спектры поглощения моноциклических ароматических фракций ромашкинского керосина: 1 — фракция № 1 (165—174°); 2 — фракция № 2 (168—175°); 3 — фракция № 3 (175—178°)

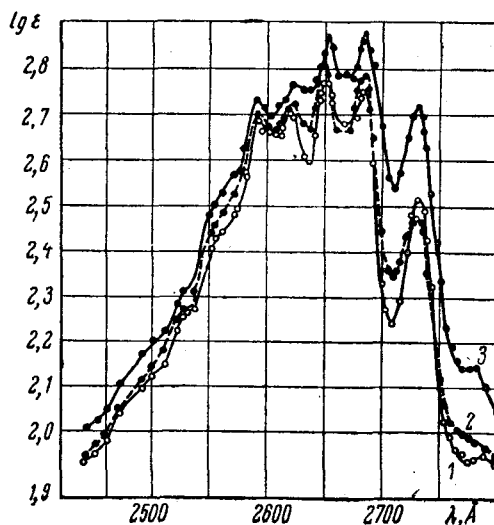


Рис. 181. Спектры поглощения моноциклических ароматических фракций дегидрогенизата ромашкинского керосина: 1 — фракция № 2 (200—205°); 2 — фракция № 4 (215—218°); 3 — фракция № 5 (215—219°)

C_8 — C_{10} . Спектры поглощения отдельных гомологов алкилбензолов ряда C_8 — C_{10} известны из литературы. Таким образом, наблюдаемые полосы поглощения в спектре бензолов, кипящих от 200 до 300°, можно связать с вполне определенными типами замещения. Во фракциях, кипящих от 200 до 300°, вместо полосы 276 мμ появилась полоса 278 мμ и, кроме того, значительно увеличилась интенсивность полосы 273 мμ. На основании этого и учитывая литературные данные, можно сделать заключение, что максимумы поглощения 273 и 278 мμ относятся к тетразамещенным алкилбензолам, присутствующим во фракциях, выкипающих до 300°.

Полученный экспериментальный материал позволил сделать ряд выводов.

1) В отсутствие тетраметилбензолов (не наблюдается полоса 278 мμ) во фракциях, кипящих до 190°, полоса с максимумом при 273 мμ служит достоверным признаком наличия в образце *пара*-дизамещенных бензолов.

2) Полоса поглощения, максимуму которой соответствует длина волны 276 мμ, характерна для 1,2,4-тризамещенных алкилбензолов, а

полоса с λ 262 мμ характерна для тризамещенных алкилбензолов двух других типов.

3) Полоса поглощения с $\lambda_{\text{макс}}$ 265 и спад полосы (плечо) при 257 мμ служат достаточно надежным признаком присутствия *мета*-дизамещенных бензолов.

4) Плечо полосы при 253 мμ и максимум полосы при λ 259 мμ характерны для смеси моноалкилбензолов *изо*-строения.

Используя приведенные выше характеристические максимумы поглощения, обнаруживают присутствие гомологов бензола определенного строения в узких ароматических фракциях керосинов. Результаты анализа молекулярного состава керосина с помощью этого метода находятся в согласии с определениями, проведенными с помощью спектров комбинационного рассеяния.

Подобно изложенному разработан также метод структурно-группового анализа конденсированных ароматических фракций керосина, выкипающих до 300°.

В результате этой большой работы оказалось возможным проводить качественный анализ по электронным спектрам поглощения углеводородов ряда бензола, нафталина, циклогексана и декалина как индивидуальных, так и их гомологов с определенным числом и положением замещающих групп в узких керосиновых фракциях, полученных в результате тщательной дистилляции и многократного хроматографического разделения.

§ 92. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПО ЭЛЕКТРОННЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Общие условия. В главе 10 (§ 41 и 42) были рассмотрены общие принципы спектрофотометрических методов анализа. Остановимся здесь на некоторых частных вопросах, относящихся к спектрофотометрии в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, непосредственно связанных с определением количественного содержания смесей известного состава. Закон Бугера—Ламберта—Бера устанавливает линейную связь между оптической плотностью и концентрацией вещества в пробе: $D = \epsilon_{\lambda} C d$. В случае строгого выполнения этого закона, определив показатель поглощения ϵ_{λ} при длине волны λ измерением пропускания эталонного раствора с известной концентрацией, можно определять содержание этого вещества в анализируемых образцах. Если же опытом установлено отсутствие линейной связи между оптической плотностью D и концентрацией C , то для ведения анализов необходимо установить эмпирическую связь между этими величинами — построить график зависимости D от C — для ряда известных концентраций. Эта зависимость в большинстве случаев имеет вид, подобный представленному на рис. 182 (кривая А).

Для уменьшения погрешности анализа необходимо использовать оптимальную для анализа длину волны в спектре вещества. При определении оптимального значения λ необходимо учесть следующие условия.

1) Должна быть обеспечена точная воспроизводимость выделения монохроматором длины волны света, избранной для проведения анализа. Легче всего это осуществляется на плоских участках кривой спектра поглощения вещества в максимуме или минимуме полосы поглощения. Нельзя использовать для анализа длину волны, лежащую на крутой подъем или спад полосы поглощения, так как в этом случае сильно изменяется значение показателя поглощения и очень небольшая ошибка в установке монохроматора на избранную

длину волны $\lambda_{\text{аналит}}$ может привести к большой погрешности при определении концентрации.

2) Избранная для анализа длина волны должна обеспечивать минимальную погрешность при измерении пропускания. Этого можно достичь, используя области спектра, в которых чувствительность приемника излучения максимальна. Отсюда следует, что при использовании визуальных методов исследования нельзя вести работу в областях низкой пропускания прибора или на границе чувствительности человеческого глаза.

3) Опыт показывает, что закон Бугера—Ламберта—Бера может выполняться для одних и не выполняться для других участков спектра поглощения вещества. Это обстоятельство нужно учитывать при выборе $\lambda_{\text{аналит}}$ при разработке метода анализа. Несоблюдение линейной зависимости между оптической плотностью и концентрацией значительно усложняет анализ.

4) Избранная для анализа длина волны не должна лежать в области малой оптической плотности исследуемого вещества; в противном случае для получения оптимального пропускания пришлось бы использовать очень длинные кюветы, которые могут превышать размеры, допустимые конструкцией спектрофотометра.

5) Желательно, чтобы $\lambda_{\text{аналит}}$ приходилась на область наибольшей дисперсии прибора. В этом случае можно использовать для анализа более узкие участки спектра, и можно надеяться на более строгое выполнение закона Бугера — Ламберта — Бера (поскольку последний относится к монохроматическому излучению). Следует, однако, заметить, что если $\lambda_{\text{аналит}}$ лежит в области плоского участка кривой поглощения, то это требование снимается.

6) $\lambda_{\text{аналит}}$ должна находиться вне области поглощения примеси или загрязнения анализируемого вещества; в большинстве случаев это условие легко выполняется.

Может оказаться, что не все рассмотренные выше требования одновременно удовлетворяются: так, желание работать в минимуме полосы поглощения (п. 1) может быть несовместимо с четвертым условием; или, например, желание работать в области максимальной разрешающей способности (п. 5) может быть несовместимо с первым требованием и т. п. По этой причине при выборе $\lambda_{\text{аналит}}$ нужно учитывать всю совокупность требований и выбирать оптимальное значение ее для данной системы и используемого спектрометра.

Анализ двухкомпонентной системы. При разработке метода анализа двухкомпонентных систем следует в первую очередь убедиться в выполнении закона Бугера — Ламберта — Бера. Могут быть случаи, когда этот закон выполняется как для отдельных составляющих, так и для всей системы в целом. Существуют, однако, такие системы, для которых закон Бугера — Ламберта — Бера не выполняется, хотя он действительно для каждого компонента в отдельности (взаимодействующие компоненты), или системы, для которых невыполнение закона Бугера — Ламберта — Бера является следствием того, что он не выполняется хотя бы для одного из компонентов. Рассмотрим эти два случая в отдельности.

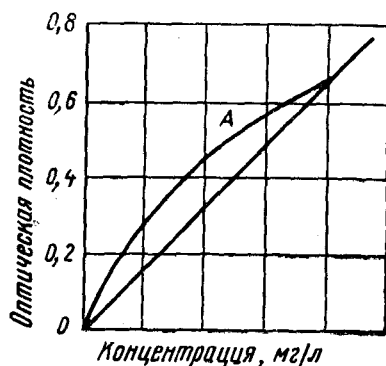


Рис. 182. Зависимость оптической плотности от концентрации

Случай выполнения закона Бугера — Ламберта — Бера для системы. При разработке метода анализа двухкомпонентной системы необходимо первоначально определить показатели поглощения для каждого компонента при двух избранных длинах волн, для одной из которых поглощение обуславливалось бы главным образом первым (a) компонентом, а для другой — преимущественно вторым (b) компонентом. Затем определяют оптические плотности анализируемого образца при избранных длинах волн. Оптические плотности будут связаны соотношениями

$$\begin{aligned} D_{\lambda_1} &= \varepsilon_{\lambda_1}^a C^a d + \varepsilon_{\lambda_1}^b C^b d, \\ D_{\lambda_2} &= \varepsilon_{\lambda_2}^a C^a d + \varepsilon_{\lambda_2}^b C^b d, \end{aligned} \quad (17.1)$$

где $\varepsilon_{\lambda_1}^a, \varepsilon_{\lambda_1}^b, \varepsilon_{\lambda_2}^a, \varepsilon_{\lambda_2}^b$ — показатели поглощения веществ a и b при λ_1 и λ_2 ; C^a и C^b — их концентрации; d — толщина слоя (d должна соответствовать оптимальному значению плотности). Решение этой системы относительно C^a и C^b дает нам значение концентраций веществ a и b в анализируемой пробе. Для выяснения требований, которые необходимо удовлетворить при выборе оптимальных значений λ_1 и λ_2 , решение этих уравнений представим в следующем виде:

$$C^a = \frac{\frac{D_{\lambda_1}}{\varepsilon_{\lambda_1}^b d} - \frac{D_{\lambda_2}}{\varepsilon_{\lambda_2}^b d}}{\frac{\varepsilon_{\lambda_1}^a}{\varepsilon_{\lambda_1}^b} - \frac{\varepsilon_{\lambda_2}^a}{\varepsilon_{\lambda_2}^b}}; \quad C^b = \frac{\frac{D_{\lambda_1}}{\varepsilon_{\lambda_1}^a d} - \frac{D_{\lambda_2}}{\varepsilon_{\lambda_2}^a d}}{\frac{\varepsilon_{\lambda_1}^b}{\varepsilon_{\lambda_1}^a} - \frac{\varepsilon_{\lambda_2}^b}{\varepsilon_{\lambda_2}^a}}. \quad (17.2)$$

Можно показать математически, что наиболее точное определение C^a и C^b получается в том случае, когда разность между величинами $\frac{\varepsilon_{\lambda_1}^a}{\varepsilon_{\lambda_1}^b}$ и $\frac{\varepsilon_{\lambda_2}^a}{\varepsilon_{\lambda_2}^b}$ или между $\frac{\varepsilon_{\lambda_2}^b}{\varepsilon_{\lambda_2}^a}$ и $\frac{\varepsilon_{\lambda_1}^b}{\varepsilon_{\lambda_1}^a}$ будет большой; точность будет мала, если значения этих величин близки друг другу. В самом деле, если величины $\frac{\varepsilon_{\lambda_1}^a}{\varepsilon_{\lambda_1}^b}, \frac{\varepsilon_{\lambda_2}^a}{\varepsilon_{\lambda_2}^b}$ мало отличаются друг от друга, то небольшая погрешность при определении любой из этих величин может привести к значительной относительной ошибке в их разности; при большом различии между величинами $\frac{\varepsilon_{\lambda_1}^a}{\varepsilon_{\lambda_1}^b}$ и $\frac{\varepsilon_{\lambda_2}^a}{\varepsilon_{\lambda_2}^b}$ абсолютная погрешность в определении любой из них мало скажется на относительной ошибке определения их разности, и, следовательно, концентрация C^a (и C^b) будет определена с большой точностью.

Установленное здесь требование сводится к тому, что поглощение при λ_1 (как мы уже упоминали) должно быть обусловлено в основном только компонентом a , а поглощение при λ_2 — в основном только компонентом b . Кроме того, λ_1 и λ_2 должны в определенной мере удовлетворять условиям, сформулированным для выбора $\lambda_{\text{аналит}}$ в однокомпонентных системах.

Случай невыполнения закона Бугера — Ламберта — Бера для системы. Разработка метода анализа таких систем требует значительно больше времени, чем в предыдущем случае. Она сводится к построению кривых поправок для учета отклонения от закона Бугера — Ламберта — Бера. Первоначально для определенной общей навески двухкомпонентной системы (предположим, что она рав-

Таблица 37

Обработка результатов измерений

Концентрация приготовленной смеси, %		Оптическая плотность при		Вычисленная концентрация, %		Вычисленное содержание компонента a , %	Вычисленная общая концентрация, г/л
компонент a	компонент b	λ_1	λ_2	a	b		
100	0	0,560	0	100	0	100	0,0150
90	10	0,568	0,022	98	7	93	0,0158
80	20	0,518	0,043	92	16	86	0,0161
70	30	0,487	0,067	86	24	78	0,0165
60	40	0,448	0,092	78	33	70	0,0167
50	50	0,398	0,121	69	43	62	0,0169
40	60	0,347	0,151	60	54	52	0,0170
30	70	0,294	0,185	50	66	43	0,0173
20	80	0,223	0,224	36	80	31	0,0174
10	90	0,133	0,258	20	92	18	0,0167
0	100	0,025	0,280	0	100	0	0,0150

на 0,015 г/л) готовится ряд стандартных растворов, в которых концентрация одного компонента (a) возрастает, а другого (b) уменьшается; для каждого из этих стандартов измеряется оптическая плотность для двух избранных длин волн λ_1 и λ_2 . На основании полученных значений, допуская выполнение закона Бугера — Ламберта — Бера для анализируемой системы, по формулам (17.1) вычисляется концентрация каждого из компонентов (нулевое приближение). Вычисляют затем процентное содержание компонента a по отношению к сумме компонентов вычисленного состава нулевого приближения; вычисляют также суммарное весовое содержание компонентов ($a+b$) г/л. Все эти данные табулируют, как, например, это сделано в табл. 37. На основании данных табл. 37 проводят построение двух кривых поправок. Для первой по оси ординат откладывают отношение вычисленной общей концентрации к истинной, а по оси абсцисс — вычисленное относительное содержание компонента a (рис. 183, 1). Для второй — по оси ординат откладывают истинное относительное содержание компонента a в процентах, а по оси абсцисс — вычисленное относительное содержание компонента a в процентах (рис. 183, 2).

Рассмотрим, как нужно пользоваться кривыми для определения истинной концентрации. Предположим, что для неизвестного образца по измеренным плотностям при λ_1 и λ_2 и известным из табл. 37 показателям поглощения концентрации компоненты a и b в нулевом приближении найдены равными 0,0045 и 0,0120 г/л соответственно. Таким образом, суммарная концентрация компонентов a и b смеси равна 0,0165 г/л, а относительное содержание компонента a равно 36,7%. Из рис. 183, 1 следует, что при анализе смеси с кажущимся содержанием компонента a 36,7% общая концентрация получается за-

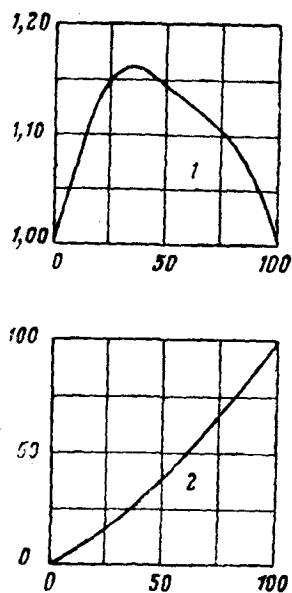


Рис. 183. Кривые поправок на неаддитивность двухкомпонентной системы

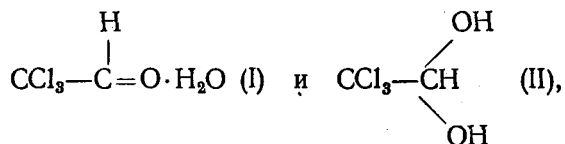
вышенной. Из графика определяем поправочный коэффициент; он оказывается равным 1,16. Разделив 0,0165 г/л на 1,16, получим истинное значение общей концентрации компонентов a и b смеси, равное 0,0142 г/л. По кривой рис. 183,2 находим, что вычисленному значению относительного содержания компонента a смеси 36,7% соответствует истинная относительная концентрация, равная 25%. Зная истинное значение общей концентрации ($a + b$), находим, что истинное значение концентрации компонента a равно 0,0036 г/л, а истинное значение концентрации компонента b равно 0,0106 г/л.

Поправочные кривые рис. 183,1 и 2 могут быть использованы только для анализа смесей компонентов a и b с общей концентрацией в 0,015 г/л. Если суммарная концентрация значительно, скажем на порядок, отличается от указанной, то следует пользоваться другой поправочной кривой. Если необходимо анализировать смеси различных концентраций, нужно пользоваться семейством кривых типа изображенных на рис. 183, построенных для различных суммарных концентраций компонентов. При проведении анализа двухкомпонентной системы прежде всего определяют истинную суммарную концентрацию методом последовательных приближений, пользуясь упомянутым семейством кривых поправок. Для вычисления суммарной концентрации в первом приближении можно пользоваться любой кривой из семейства. При последующих приближениях используют поправочные кривые, соответствующие более правильным значениям общей концентрации. Истинное соотношение между компонентами может быть установлено при помощи поправочной кривой, соответствующей истинной суммарной концентрации.

§ 93. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Ранее (§ 91) было показано, каким образом производится отождествление неизвестных веществ по их электронным спектрам. К этому следует добавить, что при установлении строения молекул по их спектрам используются закономерности Вудварда для спектров α - и β -ненасыщенных кетонов, полиеновых и других соединений (см. стр. 360—363).

Часто исследование химических свойств какого-либо вещества приводит к нескольким структурным формулам. Изучение его спектральных характеристик (наблюдение их в различных условиях) позволяет выбрать одну из этих формул, которая наиболее точно соответствует природе соединения. Примером может служить установление правильной структурной формулы хлоральгидрата. По химическим свойствам этому веществу могут отвечать две формулы:



которые отличаются тем, что молекула (I) содержит свободную альдегидную группу, тогда как (II) не содержит хромофора. Спектр поглощения исходной молекулы хлораля (CCl_3CHO) в гексане представлен одной полосой поглощения (290 мμ, $\epsilon \approx 33$), типичной для карбонильной группы. В спектре раствора хлораля в воде (переход к хлоральгидрату) эта полоса не наблюдается, поглощение обнаруживается лишь в далекой ультрафиолетовой области спектра. Это доказывает, что в.

хлоральгидрате карбонильная группа отсутствует и его строение соответствует формуле (II).

В литературе можно найти большое число примеров, подобных описанному.

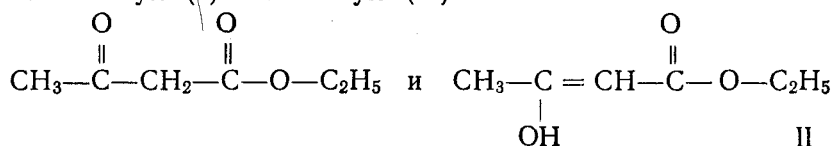
При установлении строения молекул по электронному спектру возникает вопрос определения изомерных форм вещества. Изомерными принято называть молекулы одинакового состава, но различного строения.

При исследовании этого вопроса следует исходить из того, что различия в электронных спектрах изомерных молекул могут наблюдаться лишь в тех случаях, когда изомеры содержат или разные хромофоры, или одинаковые хромофоры, при которых остальная часть молекулы заметно отличается по строению. Таким образом, спектрофотометрические методы исследования не могут установить изомерного строения тех молекул, которые не имеют хромофорных групп, или таких молекул, изомерия строения которых относится к группам атомов, удаленных от хромофорной.

Рассмотрим ряд примеров, которые покажут возможность установления изомерного строения молекул по их электронному спектру.

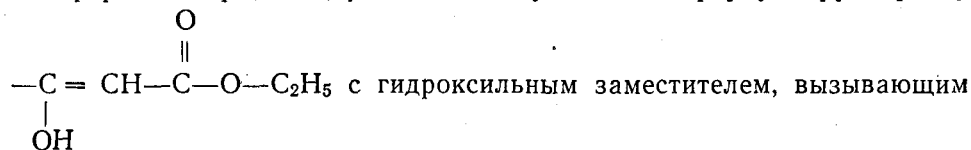
Изомерия строения, связанная с характером чередования этиленовых связей. Выше было указано, что в случае сопряжения двух двойных связей между углеродными атомами возникает интенсивное поглощение в области 225 мμ; если же вещество содержит изолированные двойные связи, то оно прозрачно в этой области спектра. Таким образом спектральные характеристики дают прямой метод установления характера чередования двойных связей.

Кето-энольная таутомерия. Таутомерию можно рассматривать как динамическую изомерию, так как таутомеры легко переходят друг в друга. В случае кето-энольной таутомерии изомеризации подвергается карбонильная группа. Так, ацетоуксусный эфир содержит две формы: кетонную (I) и энольную (II)



Чистая жидкость содержит около 93% кето- и 7% энольной форм. В растворе равновесие нарушается и применением различных растворителей его можно сдвинуть в любом направлении.

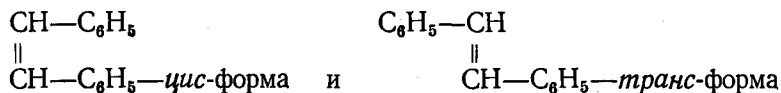
Электронные спектры поглощения этих двух форм различны. Кето-форма содержит изолированную группу $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ и кетонную группу $\text{C}=\text{O}$; первая поглощает в области 204 мμ, вторая при 278 мμ. Энольная форма содержит α-, β-ненасыщенную сложноэфирную группировку



батохромное смещение; вследствие этого хромофор поглощает при 245 мμ. Эта разница в спектрах позволяет определить количество энольной формы в растворе. Подобные же соотношения существуют и для других кето-энольных таутомеров.

Цис-транс-изомерия. Этот вид изомерии возникает у непредельных и циклических органических соединений и обусловлен различным рас-

положением заместителей у углеродных атомов относительно двойной связи или плоскости кольца. Соединение будет иметь дополнительное избирательное поглощение выше 200 мμ в том случае, если один из заместителей оказывается хромофором. Примером таких молекул может служить стильбен:

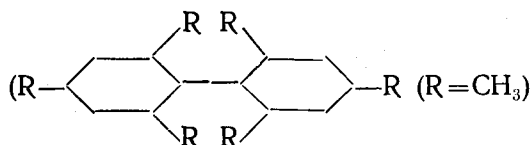


Максимум поглощения *цис*-формы стильбена находится у 280 мμ с $\epsilon = 13\,500$, а у *транс*-формы при 295 мμ с $\epsilon = 27\,000$; это дает возможность спектрофотометрически устанавливать тонкое строение подобного соединения.

Влияние непоглощающих заместителей, тормозящих вращение вокруг ординарных связей С—С на спектры поглощения. Установленные выше закономерности в спектрах сопряженных хромофоров могут нарушаться в тех случаях, когда возникают затруднения вращения хромофоров вокруг ординарной связи вследствие взаимодействия заместителей. Это явление можно проследить на спектрах молекул замещенных

дифенила $(\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle)$.

Как было указано выше, образование системы сопряженных двойных связей приводит к смещению полосы и сильному увеличению интенсивности поглощения. У соединений ряда дифенила сопряжение двойных связей будет полным в том случае, когда кольца лежат в одной плоскости. Некоторые заместители могут препятствовать установлению такой плоской конфигурации; их действие отражается в спектрах. Так, *орто*-замещенный 2,2', 4,4', 6,6'-гексаметилдифенил



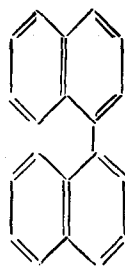
характеризуется уменьшенной интенсивностью по сравнению с 4,4-*пара*-

диметилдифенилом $(\text{R}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{R})$. Установлено, что чем

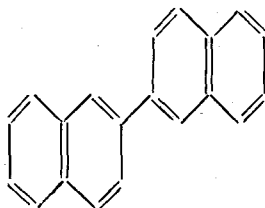
больше пространственные затруднения, тем более должен быть сходен спектр соединения с суммарным спектром двух изолированных кольцевых структур. Эти спектральные свойства могут служить мерой торможений внутреннего вращения.

Влияние пространственных затруднений, создаваемых некоторыми заместителями, на сопряжение отражается на спектральных характеристиках многих рядов органических соединений, например на *орто*-замещенных ацето- и бензофенонов, в ряду стильбена, стирола и др.

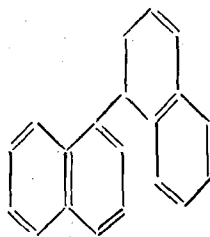
Некомпланарность больших хромофоров. Затруднения внутреннего вращения больших хромофоров могут приводить к их некомпланарности. Примером этого явления могут быть три изомерных нафтила: 1,1'-динафтил, 2,2'-динафтил и 1,2'-динафтил



1,1'-динафтил



2,2'-динафтил



1,2'-динафтил

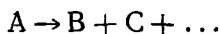
Спектр 2,2'-динафтила резко отличается от спектров двух других изомеров и от спектра нафталина. Это приводит к выводу, что 2,2'-динафтил, по-видимому, полностью сопряжен. С другой стороны, в 1,1'-динафтиле имеются, видимо, значительные пространственные затруднения, так как его спектр подобен спектру нафталина. 1,2'-Динафтил занимает промежуточное положение.

Приведенные в этом параграфе примеры показывают большие возможности ультрафиолетовой спектрофотометрии в установлении тонких различий строения органических соединений.

§ 94. ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Спектрофотометрические методы анализа находят широкое применение при изучении скоростей и установления порядка химических реакций. В некоторых случаях можно использовать кювету для абсорбционных измерений в качестве реакционного сосуда. В этом случае определение концентрации продуктов реакции можно производить в любой момент протекания реакции без изменения состава смеси и продуктов. В зависимости от характера спектра поглощения компонентов реакции анализ может сводиться к полному определению состава двухкомпонентной системы или же, в простых случаях, к определению концентрации одного компонента.

Необратимая реакция I порядка. При молекулярной необратимости реакции исходные молекулы вещества А превращаются в вещества В, С, независимо от присутствия этих последних



Число молекул, превращающихся в промежуток времени dt , пропорционально dt и числу молекул, оставшихся неизменными к моменту времени t . Если a — исходное число молекул, а x — число молекул исходного вещества А, превратившихся к моменту времени t , то ход реакции можно описать уравнением

$$-d(a - x) = k(a - x)dt \quad \text{или} \quad \frac{dx}{dt} = k(a - x). \quad (17.3)$$

Интегрирование этого выражения дает:

$$-\ln(a - x) = kt - \ln a \quad \text{или} \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}. \quad (17.4)$$

Если для определения концентрации реагирующего вещества используется кювета одной и той же толщины, то величина $\ln a$ пропорциональна оптической плотности D_0 , избранной для анализа полосы поглощения вещества А в начальный момент реакции, а величина $\ln(a - x)$

пропорциональна оптической плотности той же полосы D_t в различные моменты t течения реакции; таким образом,

$$k = \frac{1}{t} \frac{D_0}{D_t}. \quad (17.4a)$$

Значение константы скорости реакции k можно получить вычислением тангенса угла наклона прямой (17.4a), соответствующей этому уравнению.

Необратимая реакция II порядка. Биомолекулярную необратимую реакцию можно характеризовать следующим образом:



Пусть в начальный момент времени $t = 0$ имеется a молекул вещества А и b молекул вещества В. Допустим, что к моменту времени t прореагирует x молекул вещества А; к этому моменту времени претерпит превращения то же самое число x молекул вещества В; непрореагировавшими останутся $a-x$ молекул вещества А и $b-x$ молекул вещества В.

Аналитическим выражением этой реакции будет

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x).$$

Интегрирование этого уравнения приводит к выражению

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} = Kt + c, \quad \text{где} \quad c = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b},$$

или

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}. \quad (17.5)$$

В случае $a = b$

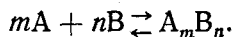
$$K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}. \quad (17.6)$$

При спектрофотометрическом методе исследований эта реакция соответствует двухкомпонентной системе. Если вещества А и В характеризуются двумя изолированными полосами поглощения, то задача легко решается: $\ln a$ и $\ln b$ пропорциональны значениям оптических плотностей аналитических полос поглощения веществ А и В в начальный момент времени, а $\ln(a-x)$ и $\ln(b-x)$ — оптическим плотностям тех же полос поглощения в любой момент времени t от начала реакции. В случае кюветы постоянной толщины коэффициенты пропорциональности, стоящие в числителе и знаменателе логарифма в формуле (17.5), будут одинаковыми. Подставляя измерение значения оптических плотностей в выражение (17.5), определяют K -константу скорости реакции. Если полосы поглощения налагаются, то вводятся необходимые поправки на взаимное наложение полос, используя обычные методы. Этот метод определения констант скоростей химических реакций приложим также и к инфракрасной области спектра.

§ 95. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ

Одним из важных аналитических применений электронных спектров поглощения является использование их для исследования ионных равновесий в растворах, для изучения состава, концентрации и констант нестойкости комплексных соединений. В настоящее время эта область имеет очень большое значение в связи с техникой выделения изотопов, изучения продуктов ядерного деления, получения веществ в особо чистом состоянии. Известно, что выделение металлов высокой степени чистоты в большинстве случаев можно произвести только через образование комплексных соединений. Вследствие этого спектрофотометрические методы исследования ионных равновесий в растворах получили настолько широкое развитие, что составляют в настоящее время самостоятельную область научного исследования. По этой причине здесь будет изложен только принцип определения состава, концентрации и констант нестойкости комплексных соединений.

Пусть в водном растворе содержатся два вещества А и В. В результате их взаимодействия образуются комплексы, которые можно характеризовать равновесной реакцией



Спектр раствора кроме полос поглощения, характерных для веществ А и В, при установлении равновесия будет содержать также поглощение, обусловленное комплексными частицами A_mB_n . Предположим, что в исследуемой области концентраций веществ А и В возникает лишь комплекс одного типа A_mB_n и что полосы поглощения комплекса и вещества А перекрываются; вещество В в области поглощения комплекса не поглощает или же поглощение вещества В исключается при измерениях путем введения в кювету сравнения такого количества В, которое содержится в кювете с раствором. В этом случае можно воспользоваться законами действующих масс и законом Бугера—Ламберта—Бера:

$$\frac{[C_A - mC_K]^m [C_B - nC_K]^n}{C_K} = K, \quad (17.7)$$

$$D = \varepsilon_K C_K d + \varepsilon_A (C_A - mC_K) d, \quad (17.8)$$

где C_A , C_B , C_K — концентрации веществ А, В и концентрации комплекса соответственно; ε_A и ε_K — показатели поглощения вещества А и комплекса A_mB_n ; D — оптическая плотность полосы поглощения комплекса и вещества А; d — толщина поглощающего слоя; K — константа равновесия реакции (при исследовании строения комплексных соединений эту величину чаще называют константой нестойкости комплекса как величину, характеризующую прочность комплексного соединения).

Для образования в растворе достаточно высокой концентрации комплексного соединения обычно берут избыток одного из веществ (В) в растворе. В этом случае $C_B \gg C_A$ а, следовательно, $C_B \gg nC_K$, и уравнение закона действующих масс принимает вид:

$$\frac{[C_A - mC_K]^m C_B^n}{C_K} = K. \quad (17.9)$$

Задача сводится к определению величин m , n , ε_K , C_K и K . Для этой цели исследуют серии растворов с постоянной концентрацией вещества В и различной концентрацией вещества А.

Рассмотрим случай $m = 1$.

В этом случае для определения неизвестных из уравнения (17.8) определяется C_K и вносится в уравнение (17.9). Составляются три раствора с постоянной концентрацией вещества В и переменной концентрацией А. Концентрации этих трех растворов выбраны так, чтобы удовлетворялось соотношение $C_{A1} \cdot C_{A3} = C_{A2}^2$. Уравнение (17.9) с внесенным значением C_K выписывается для трех измеренных значений плотности исследуемых растворов. Решение их приводит к выражению для

$$n = \frac{\lg \frac{(D_1 - D'_1)(D_2 C_3 - D_3 C_2)}{(D_3 - D'_1)(D_1 D_2 - D_2 C_1)}}{\lg C_{A1}/C_{A2}}, \quad (17.10)$$

где $D'_i = \epsilon_A C_{Ai} d$ ($i = 1, 2, 3$). Определив n из уравнения (17.10), определяются ϵ_K , C_K и K .

Для общего случая $m \neq 1$ используется тот же самый прием. Составляются аналогичные три раствора, причем их концентрации экспериментально подбираются так чтобы удовлетворялось соотношение $(D_1 - D_{A1})(D_3 - D_{A3}) = (D_2 - D_{A2})^2$. Составив три уравнения (17.9) для этих растворов и подставив в них значения C_K из уравнения (17.8), можно получить:

$$\begin{aligned} (D_3 C_2 - D_2 C_3) \sqrt[m]{\frac{D_1 - D_{A1}}{D_3 - D_{A3}}} - (D_3 C_1 - D_1 C_3) \times \\ \times \sqrt[m]{\frac{D_2 - D_{A2}}{D_3 - D_{A3}}} = D_1 C_2 - D_2 C_1. \end{aligned} \quad (17.11)$$

Если соотношение (17.11) выполнено, то

$$m = \frac{\lg \left\{ \frac{D_2 - D_{A2}}{D_3 - D_{A3}} \right\}}{\lg \left\{ \frac{(D_3 C_1 - D_1 C_3) \pm \sqrt{(D_3 C_1 - D_1 C_3)^2 - 4(D_2 C_1 - D_1 C_2)(D_3 C_2 - D_2 C_3)}}{2(D_3 C_2 - D_2 C_3)} \right\}}. \quad (17.12)$$

Зная же m , легко определить ϵ_K — показатель поглощения комплекса. Для определения n достаточно исследовать теперь два раствора с различными концентрациями C_B . Действительно для таких растворов, воспользовавшись уравнениями (17.7) и (17.8), получим:

$$n = \frac{\lg \frac{(D_1 - D_{B1})(C_2 \epsilon_K d - m D_2)^m}{(D_2 - D_{B2})(C_1 \epsilon_K d - m D_1)^m}}{\lg C_{B1}/C_{B2}}. \quad (17.13)$$

Обычно наряду с комплексобразованием протекают побочные процессы (гидролиз, кислотно-основное взаимодействие и т. п.). Многие из этих случаев рассмотрены Н. П. Комарем. Значительные трудности возникают при расчете ϵ_K , C_K , K при образовании в системе нескольких комплексов. Вычисление K при ступенчатом комплексобразовании было проанализировано К. Б. Яцимирским; многие случаи были рассмотрены А. К. Бабко.

ЛИТЕРАТУРА

- Чулановский В. М. Введение в молекулярный спектральный анализ. Гостехтеоретиздат, Л.—М., 1950.
- Применение спектроскопии к химии. ИЛ, М., 1959.
- Волькенштейн М. В. Строение молекул. Изд-во АН СССР, 1947.
- Гиллем А., Штерн Е. Электронные спектры поглощения органических соединений. ИЛ, М., 1957.
- Абсорбционная спектроскопия. Сб. ст. под ред. Э. В. Шпольского. ИЛ, М., 1953.
- Гаррисон Д., Лорд Р., Луфбуров Д. Практическая спектроскопия. ИЛ, М., 1950.
- Лукьянов С. Ю. Фотоэлементы. Изд-во АН СССР, М., 1948.
- Чечик Н. О., Файнштейн С. М., Лифшиц Г. М. Электронные умножители. Гостехиздат, М., 1954.
- Марголин Н. А., Румянцев Н. П. Основы инфракрасной техники. Воениздат, М., 1957.
- Савостьянова М. В. О точности и правильности спектрофотометрических измерений. «Изв. АН СССР», сер. физ., 11, № 4, 1947.
- Бабушкин А. А., Гвоздев Б. А., Глазунов П. Я. «Физический сборник». Львовский ун-т, 1, № 3(8), 360, 1957. Тр. Комис. по аналит. химии, VIII (XI), 258, 1958.
- Кусаков М. М., Нифонтова С. С., Покровская Е. С., Розенберг Л. М., Топчиев А. В. и Шишкин М. В. «Физический сборник», 1, № 3(8), 321, 1957.
- Гальперин Г. Д., Кусаков М. М., Покровская Е. С., Смирнов Б. А., Шиманко Н. А., Шишкина М. В. «Физический сборник», 1, № 3(8), 334, 1957.
- Комарь Н. П. Ионные равновесия. Их спектрофотометрическое исследование и применение в аналитической химии. Уч. зап., т. ХСV. Тр. хим. ф-та и н.-и. ин-та химии Харьковского ун-та, 18, 116—142, 1957.
- Белый М. У. Материалы X Совещания по спектроскопии. «Физический сборник» 1, № 3 (8), 267, 1957.
- Яцимирский К. Б. ЖНХ, 1, 1306, 1956.
- Яцимирский К. Б. и Федорова Т. И. ЖНХ, 1, 2310, 1956.
- Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Изд-во АН УССР, Киев, 1955.
- Бабко А. К. и Пилипенко А. Т. Колориметрический анализ. Госхимиздат, М.—Л., 1951.
- Coulson C. A. Quart. Rev., 1, 144, 1947; Mulliken R. S. J. chim. phys., 46, 496, 675, 1949.
- Mulliken R. S. Phys. Rev., 50, 1017, 1028, 1936; 51, 315, 1937.
- Woodward R. B. J. Amer. Chem. Soc., 63, 1123, 1941; 64, 72, 76, 1942; Evans K. L., Gillam A. E. J. Chem. Soc., 565, 1943.
- Kuhn R., Grundman C. Ber., 70, 1318, 1937; 71, 442, 1938.
- Bayliss N. S. J. Chem. Phys., 16, 287, 1948.
- Kuhn H. J. Chem. Phys., 16, 840, 1948.
- Kuhn H. Angew. Chem., 71, Nr. 3, 19, 1959.
- Robertson W. W., Matsen F. A. J. Amer. Chem. Soc., 72, 5248, 5252, 1950.

Раздел V

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Глава 18

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

§ 96. ОСНОВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

Общие сведения о люминесценции. Люминесценция является одним из широко распространенных в природе видов излучения. Помимо люминесценции известны и другие свечения, которые, однако, существенно отличаются от нее, например, температурное излучение, свечения, наблюдаемые при быстром движении электрических зарядов (тормозное излучение, свечение Вавилова — Черенкова) и т. п.

Люминесценцией, по определению С. И. Вавилова, называют избыток излучения над температурным при условии, что избыточное излучение обладает конечной длительностью, превышающей период световых колебаний ($\sim 10^{-10}$ сек).

Это определение основано на противопоставлении люминесценции температурному излучению, свойства которого хорошо известны. Вместе с тем оно указывает на наличие у люминесценции конечной длительности послесвечения, превышающей период световых колебаний. Это условие позволяет отличать люминесценцию от отражения, рассеяния и излучения Вавилова — Черенкова, которые являются практически безынерционными. Определение Вавилова очень конкретно, что позволяет его использовать на практике.

Очень многие вещества обладают способностью люминесцировать. При этом они могут находиться в газообразном, жидком и твердом состояниях. Простейшими из них являются газы и пары различных элементов (O_2 , I_2 , Na_2 и т. д.). Люминесцентными свойствами обладают соли некоторых веществ (редкоземельных элементов, ураниловых соединений), ароматические соединения (нафталин, бензол, антрацен, их производные и др.), растворы ряда красителей, а также многие другие вещества. Особый класс люминесцирующих соединений составляют так называемые *кристаллофосфоры* — неорганические вещества (например, ZnS , CaS и др.), в кристаллическую решетку которых введены ионы тяжелых металлов (например, Ag , Cu , Mn и др.).

Для того чтобы вещество начало люминесцировать, к нему необходимо извне подвести определенное количество энергии. Тогда его частицы переходят в новое, более богатое энергией, возбужденное состояние, в котором они пребывают определенное время, после чего вновь

возвращаются в невозбужденное состояние, отдавая при этом часть энергии возбуждения в виде квантов люминесценции.

Энергия возбуждения может быть подведена к веществу различными способами. В зависимости от метода возбуждения возникающее свечение получает различные названия. Так, при возбуждении свечения оптическими частотами оно носит название *фотолюминесценции*; свечение, возникающее под действием катодных лучей, называется *катодолюминесценцией*; при возбуждении веществ рентгеновыми лучами возникает *рентгенолюминесценция*; при облучении их лучами радиоактивных элементов наблюдается *радиолюминесценция*; свечение, появляющееся при химических реакциях, получило название *хемилюминесценции*; свечение, возникающее под действием электрического поля, называется *электролюминесценцией*. Люминесценция может быть получена и с помощью других источников возбуждения.

Возникновение люминесценции и ряд ее свойств легко понять из схемы, изображенной на рис. 184. Как указывалось выше, энергия молекулы складывается из электронной энергии, колебательной энергии ядер и энергии вращения. Все виды энергии квантованы, причем кванты энергии вращения гораздо меньше квантов электронной и колебательной энергии. На рис. 184 уровни O'' и O' являются нижними колебательными энергетическими уровнями нормального I и возбужденного II состояния молекулы. Состояние O' отличается от O'' на квант электронной энергии, величина которого определяет расстояние по вертикали между уровнями O'' и O' . Каждому значению электронной энергии соответствует ряд возможных значений колебательной энергии молекулы. Если не учитывать энергию вращения, то возможные значения энергии молекулы для электронных состояний I и II характеризуются системой энергетических уровней $0''-4''$ и $0'-4'$, положение последних определяется суммой электронной и колебательной энергии.

Распределение молекул по колебательным уровням как невозбужденного, так и возбужденного электронного состояния описывается формулой Больцмана:

$$N_i = N_0 e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (18.1)$$

где N_0 — полное число всех молекул; N_i — число молекул на уровне i ; E_i — значение колебательной энергии, соответствующее уровню i . Если при некоторой температуре $E_i \gg kT$, то в соответствии с формулой (18.1) подавляющая часть молекул должна находиться на нулевом колебательном уровне. Для комнатной температуры это условие обычно выполняется, что позволяет считать, что в этом случае практически

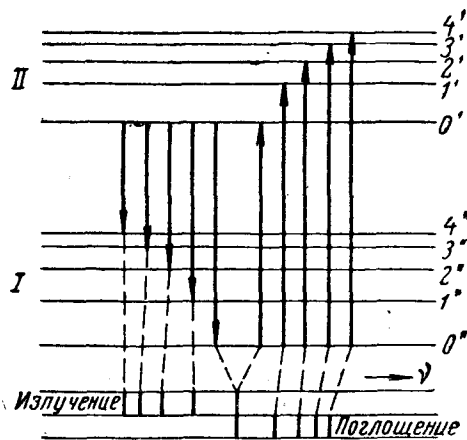


Рис. 184. Схема энергетических уровней и электронных переходов, осуществляющихся в молекуле при поглощении и излучении света. Внизу схема соответствующих спектров поглощения и излучения

все молекулы находятся на нулевом уровне. Таким образом, по мере роста номера уровня число находящихся на нем молекул быстро убывает.

На рис. 184 поглощение световых квантов различной величины обозначено стрелками, идущими вверх, а излучение квантов люминесценции — стрелками, направленными вниз. Длины стрелок пропорциональны величинам энергии поглощенных или излученных квантов $h\nu$, т. е. пропорциональны частотам соответствующих линий в спектрах поглощения или излучения. Из рис. 184 видно, что разности частот линий поглощения дают расстояния между колебательными уровнями верхнего электронного состояния; о строении нижнего электронного состояния можно судить по разностям частот линий излучения. Это от-

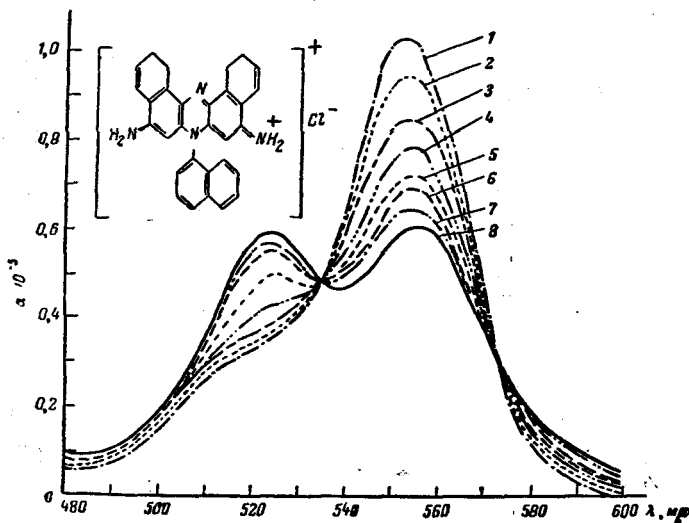


Рис. 185. Изменение поглощения красителя магдалового красного в воде при увеличении концентрации раствора: 1 — $1 \cdot 10^{-6}$; 2 — $1 \cdot 10^{-5}$; 3 — $1 \cdot 10^{-4}$; 4 — $5 \cdot 10^{-4}$; 5 — $1 \cdot 10^{-3}$; 6 — $2 \cdot 10^{-3}$; 7 — $3 \cdot 10^{-3}$; 8 — $5 \cdot 10^{-3}$ г/мл

крывает возможность анализа колебательных состояний молекул с помощью спектров люминесценции.

Оптические свойства люминесцирующих веществ описываются с помощью целого ряда характеристик. Сюда относятся спектры поглощения и люминесценции, поляризация свечения (и поляризационные спектры), выход люминесценции, длительность возбужденного состояния молекул, закон затухания свечения и кривые термического высвечивания.

Спектры поглощения. Спектром поглощения вещества называется совокупность коэффициентов поглощения, характеризующих его поглощательную способность к лучам оптического диапазона частот. Коэффициенты поглощения определяются из закона Ламберта—Бера (см. § 41). Вопрос о спектрах поглощения был подробно рассмотрен в главе 15. Здесь мы кратко остановимся на нем вследствие некоторых особенностей поглощения люминесцентных веществ и в связи с использованием спектров поглощения при проведении люминесцентного анализа.

Спектры поглощения люминесцирующих веществ крайне разнообразны. Одни из них имеют вид очень узких полос (растворы солей редкоземельных элементов), другие — более широких полос с четко выра-

женной колебательной структурой (растворы ураниловых солей), наконец, спектры поглощения многих веществ представляют собой широкие размытые полосы, структуру которых не удастся выявить даже при низких температурах (растворы красителей).

Спектры поглощения могут существенно меняться при изменении концентрации раствора, его кислотности или щелочности (величины его pH), природы растворителя, температуры и ряда других факторов. На рис. 185 приведена зависимость спектра поглощения красителя магдалового красного в воде от концентрации раствора.

Спектры люминесценции. Спектром люминесценции называется распределение излучаемой веществом энергии по частотам или длинам волн. Подобно спектрам поглощения, интенсивность и форма спектров люминесценции у разных веществ могут быть весьма различными, и они могут существенно изменяться при вариации тех же параметров (концентрации, величины pH раствора и т. д.). На рис. 186 приведена зависимость спектра люминесценции 9-аминоакридина в спирте от величины pH раствора.

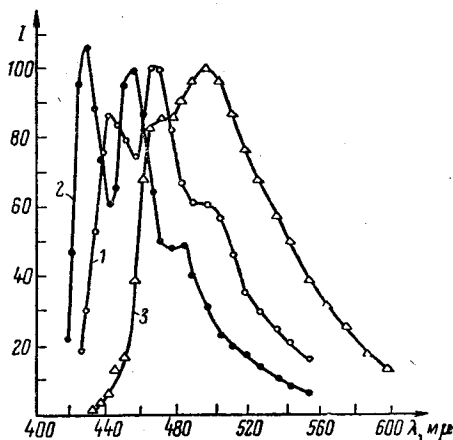


Рис. 186. Изменение спектра люминесценции 9-аминоакридина в спирте в зависимости от величины pH раствора: 1 — pH = 10,9; 2 — pH = 8,5; 3 — в H₂SO₄.

Поляризация люминесценции.

Люминесценция многих веществ, помещенных в очень вязкие растворители (глицерин, касторовое масло, желатину и т. д.), а также люминесценция примесных центров в молекулярных кристаллах и самих молекулярных кристаллов обычно частично поляризована.

Любое свечение с интенсивностью I может быть разложено на два световых потока I_1 и I_2 , где I_1 — поток с наибольшими, а I_2 — поток с наименьшими взаимноперпендикулярными колебаниями светового вектора. В этом случае величина степени поляризации исследуемого светового потока I определяется следующим соотношением:

$$P = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}. \quad (18.2)$$

По принятому определению, величина I_1 всегда больше I_2 , поэтому степень поляризации в выражении (18.2) всегда является положительной величиной.

Однако при изучении процессов люминесценции величину наблюдаемой степени поляризации P обычно связывают с направлениями колебаний в световом пучке возбуждающего света. При этом считают, что колебания светового вектора в потоке I_1 совпадают с направлением максимальных колебаний возбуждающего света, а колебания светового вектора в потоке I_2 перпендикулярны к ним. В этом случае не обязательно, чтобы I_1 было больше I_2 , и, в зависимости от природы исследуемого вещества и условий проведения опыта, величина P может принимать как положительные, так и отрицательные значения.

Поляризованная люминесценция может возникать при возбуждении свечения как поляризованным, так и естественным светом. Для изотроп-

ной среды степень поляризации при возбуждении естественным светом P_n , если наблюдать свечение перпендикулярно к возбуждающему пучку, связана со степенью поляризации P_p при возбуждении поляризованным светом с колебаниями, перпендикулярными направлению возбуждения, формулой

$$P_n = \frac{P_p}{2 - P_p}. \quad (18.3)$$

Выход люминесценции. Выход люминесценции характеризует эффективность трансформации возбуждающего света в свет люминесценции в исследуемом веществе. Различают энергетический и квантовый выходы люминесценции. *Энергетическим выходом люминесценции* называют отношение излучаемой веществом энергии E_λ к поглощенной энергии возбуждения E_π :

$$\mathcal{B}_{\text{эн}} = \frac{E_\lambda}{E_\pi}. \quad (18.4)$$

Квантовым выходом люминесценции называют отношение числа квантов люминесценции, излученных веществом N_λ , к числу поглощенных квантов возбуждающего света N_π :

$$\mathcal{B}_{\text{кв}} = \frac{N_\lambda}{N_\pi}. \quad (18.5)$$

Выход люминесценции очень чувствителен к внешним воздействиям, которые во многих случаях приводят к тушению свечения. Так, известно тушение люминесценции посторонними примесями, возникающее при добавлении к раствору посторонних веществ — тушителей. Тушителями могут служить KI, анилин и другие вещества. В результате взаимодействия возбужденных молекул люминесцентного вещества с молекулами тушителя возникает безызлучательный размен энергии возбуждения. Безызлучательные переходы развиваются и при увеличении температуры раствора, обуславливая появление температурного тушения.

В большинстве случаев увеличение концентрации также приводит к тушению свечения. При этом концентрационное тушение обычно начинает проявляться лишь при достижении некоторой пороговой концентрации, величина которой характерна для исследуемого вещества. В более разведенных растворах выход люминесценции не зависит от концентрации. Это обстоятельство может быть использовано в люминесцентном анализе при подборе оптимальных условий его проведения.

Концентрационное тушение имеет двоякую природу. С одной стороны, при увеличении концентрации могут образовываться ассоциированные молекулы, не обладающие люминесцентной способностью, но поглощающие энергию возбуждения. С другой стороны, между возбужденными и невозбужденными молекулами может осуществляться индукционный перенос, или, как говорят, миграция энергии возбуждения. Такой перенос энергии возбуждения прежде всего на нелюминесцентные ассоциаты приводит к развитию концентрационного тушения.

Известны и другие виды тушения (тушение растворителем, тушение электролитами, тушение при диссоциации и ионизации молекул и т. д.). При проведении люминесцентного анализа интенсивность свечения играет очень большую роль. Поэтому учет тушения, изменяющего интенсивность люминесценции и затрудняющего анализ, является крайне важным.

Закон затухания люминесценции. Закон затухания свечения после прекращения возбуждения может быть различным у разных веществ, что часто позволяет по нему определять природу и кинетику свечения;

вместе с тем он может служить и аналитической характеристикой. Закон затухания свечения растворов и молекулярных кристаллов обычно достаточно хорошо выражается экспоненциальной зависимостью

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (18.6)$$

где I — интенсивность свечения в момент времени t ; I_0 — интенсивность свечения в момент прекращения возбуждения; τ — средняя длительность возбужденного состояния (время, в течение которого интенсивность свечения уменьшается в e раз, т. е. в 2,7 раза). В других случаях затухание свечения может происходить по более сложному закону. Так, например, затухание свечения кристаллофосфоров хорошо описывается эмпирической формулой

$$I = A(b + t)^{-\alpha}, \quad (18.7)$$

где A , b и α — постоянные, причем обычно $\alpha < 2$.

Длительность возбужденного состояния молекул. После прекращения возбуждения свечение не исчезает мгновенно, а продолжается определенный промежуток времени. Длительность возбужденного состояния τ у разных соединений может существенно различаться. Она характерна для каждого вещества и является его важной оптической характеристикой. Так, для растворов обычно $\tau \sim 10^{-8} - 10^{-9}$ сек. Затухание свечения кристаллофосфоров протекает по сложным законам и может продолжаться секунды, минуты и даже часы.

Таким образом, у жидких растворов τ очень невелико и их люминесценция затухает практически мгновенно. Такие свечения часто называют *флуоресценцией*. При введении тех же веществ в очень вязкие среды (в желатину, сахарные леденцы и т. д.), а также при замораживании растворов возникает длительное свечение, продолжающееся доли секунды и даже целые секунды. Свечение такого вида называют *замедленной флуоресценцией*, или *фосфоресценцией**. Известны два вида замедленной флуоресценции: при одном спектр свечения совпадает со спектром флуоресценции (α -процесс), при втором наблюдается резко отличный спектр свечения, сдвинутый в сторону длинных волн (β -процесс).

Замедленная флуоресценция обусловлена попаданием возбужденных молекул на энергетические уровни, непосредственный переход с которых в невозбужденное состояние не разрешен. Эти уровни называются *метастабильными*; молекула может их покинуть лишь под влиянием внешних воздействий (например, при нагревании). Возбужденные молекулы пребывают на метастабильных уровнях значительное время, вызывая увеличение длительности послесвечения.

При сложном законе затухания (например, (18.7)) понятие средней длительности возбужденного состояния τ уже неприменимо. В этом случае для характеристики длительности послесвечения обычно принимают время, в течение которого интенсивность свечения исследуемого образца уменьшается в определенное число раз (в 100—1000 раз).

Кривые термического высвечивания. У многих веществ (кристаллофосфоров, минералов, кварца и др.), предварительно возбужденных ультрафиолетовой, рентгеновской или радиоактивной радиацией, при нагревании возникает свечение, получившее название *термолюминесценции*. Оно наблюдается при температурах, значительно меньших тех, при которых появляется видимое температурное излучение.

* Фосфоресценцией чаще называют свечение кристаллофосфоров, которое сильно отличается по своей природе от свечения молекул.

Термолюминесценция имеет следующее происхождение. Под действием возбуждающей радиации электроны отрываются от ионов облучаемого вещества; часть их непосредственно рекомбинирует с ионизованными центрами, что приводит к возникновению кратковременного свечения кристаллофосфоров; другая часть электронов задерживается вблизи мест нарушения периодичности кристаллической решетки — *на уровнях локализации*. Освобождение электронов с мест локализации происходит за счет тепловой энергии. Их последующая рекомбинация с ионизованными центрами вызывает длительное свечение кристаллофосфоров*.

Уровни локализации могут иметь различную энергетическую глубину, т. е. могут удерживать электроны с различной силой. Мелкие уровни освобождаются уже при температуре жидкого азота, глубокие — при $+300, +400^{\circ}\text{C}$. При постепенном нагревании предварительно возбужденного фосфора последовательно освобождаются уровни разной глубины, и интенсивность термолюминесценции то увеличивается, то уменьшается. Кривые, характеризующие зависимость яркости свечения фосфора от температуры, получили название *кривых термического высвечивания*. Они являются важной характеристикой кристаллофосфоров и могут быть использованы для аналитических целей.

§ 97. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СВЕЧЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

Остановимся на основных закономерностях, присущих молекулярному свечению, которые могут быть использованы при проведении люминесцентного анализа.

Закон независимости спектра люминесценции от длины волны возбуждающего света. При возбуждении свечения различными длинами волн молекулы вещества, поглощая кванты разной величины, попадают на различные колебательные уровни возбужденного электронного состояния. Поэтому можно ожидать, что спектр люминесценции будет зависеть от длины волны возбуждающего света. Однако оказалось, что каждое вещество в конденсированном состоянии имеет совершенно определенный спектр люминесценции, который не чувствителен к изменению длины волны возбуждающего света.

Это объясняется тем, что молекулы, перешедшие в результате возбуждения на различные колебательные уровни возбужденного состояния (рис. 184), успевают за время, много меньшее, чем средняя длительность возбужденного состояния τ , растратить часть колебательной энергии и образовать систему возбужденных молекул, обладающих равновесным распределением колебательной энергии, определяемым температурой. Из этих вполне определенных для данной температуры состояний и происходят переходы молекул в невозбужденное состояние, сопровождающиеся излучением. Поэтому на опыте всегда наблюдается один и тот же спектр люминесценции, не зависящий от длины волны возбуждающего света.

Независимость спектра люминесценции от длины волны возбуждающего света позволяет на практике пользоваться для возбуждения

* В кристаллофосфорах возможно перемещение положительных зарядов, или так называемых «дырок», образовавшихся при уходе электронов в момент возбуждения. Это перемещение также происходит при тепловом воздействии на кристаллофосфор. Оно может завершаться рекомбинацией положительных «дырок» с локализованными электронами и вызывать свечение фосфора.

широкими спектральными участками. При отсутствии вторичного поглощения (см. § 107) оказывается возможным не обращать внимания на состав возбуждающего света, что очень сильно облегчает проведение анализа.

Закон Стокса—Ломмеля. Стоксом было сформулировано правило, согласно которому свет люминесценции всегда имеет большую длину волны по сравнению со светом, применявшимся для возбуждения. Однако во многих случаях правило Стокса не выполняется. Спектры поглощения и люминесценции многих веществ частично накладываются друг на друга (рис. 187). Если для возбуждения взять частоту (например, $\nu = 530 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$), находящуюся в области наложения спектров, то согласно правилу Стокса должна появляться лишь та часть спектра люминесценции, которая расположена по левую сторону от выбранной частоты. Однако в соответствии с законом независимости спектра люминесценции от $\lambda_{\text{возб}}$ в большинстве случаев наблюдается полный спектр люминесценции, имеющий целый ряд частот, превышающих частоту возбуждающего света (заштрихованная область). Таким образом, правило Стокса нарушается. Часть спектра люминесценции, состоящая из лучей с частотами, большими частоты возбуждающего света, называется *антистоксовской*. Ее возникновение можно объяснить наличием у излучающих молекул помимо энергии возбуждения еще определенного запаса колебательной энергии. Сумма энергий возбуждающего и колебательного квантов позволяет получать большие кванты люминесценции, обуславливающие появление антистоксовской части спектра. Ломмель уточнил правило Стокса, предложив для него следующую формулировку: спектр излучения в целом и его максимум всегда сдвинуты по сравнению со спектром поглощения и его максимумом в сторону длинных волн. Закон Стокса—Ломмеля строго выполняется для очень широкого круга веществ.

Отметим, что сдвиг спектров люминесценции относительно спектров поглощения дает возможность более или менее просто отфильтровывать рассеянную часть возбуждающего света, примешивающегося к люминесценции. Это обстоятельство широко используется в практике люминесцентного анализа.

Закон Вавилова. С. И. Вавилов установил, что энергетический выход люминесценции растет пропорционально длине волны возбуждающего света $\lambda_{\text{возб}}$, затем в некотором спектральном интервале он остается постоянным, после чего в области наложения спектров поглощения и люминесценции начинает быстро падать. Падение энергетического выхода свечения происходит в антистоксовской части спектра. На рис. 188, а приведена эта зависимость для водного раствора красителя флуоресцеина.

Легко показать, что пропорциональность энергетического выхода длине волны возбуждающего света соответствует постоянству квантового выхода в той же спектральной области, где в излучение всегда переходит одна и та же доля возбуждающих световых квантов

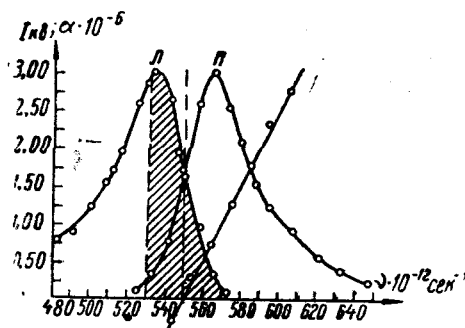


Рис. 187. Выполнение закона Стокса—Ломмеля и правила зеркальной симметрии спектров поглощения (Π) и люминесценции (Λ) у растворов родамина 6Ж в ацетоне

(рис. 188, б). С. И. Вавилов дал своему закону формулировку, согласно которой люминесценция может сохранять постоянный квантовый выход, если возбуждающая волна преобразуется в среднем в более длинную, чем она сама. Наоборот, выход люминесценции резко уменьшается при обратном преобразовании длинных волн в короткие. Закон Вавилова широко используется в люминесцентном анализе при подборе оптимальных условий проведения опыта (см. § 107).

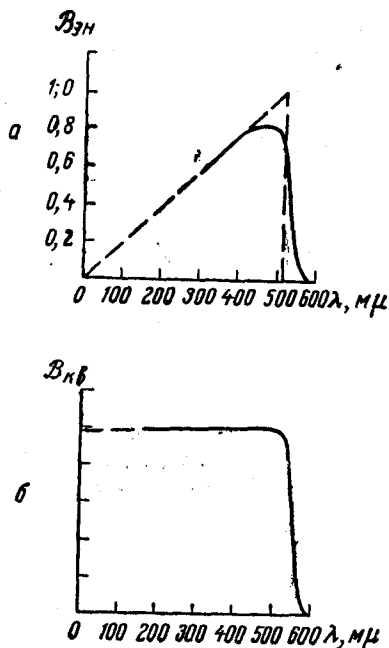


Рис. 188. Закон Вавилова для раствора флуоресceина в воде: а — для энергетического выхода; б — для квантового выхода

Закон Вавилова широко используется в люминесцентном анализе при подборе оптимальных условий проведения опыта (см. § 107).

Правило зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции. Для широкого круга веществ (растворов красителей, ряда ароматических и многих других соединений) выполняется установленное В. Л. Левшиным правило зеркальной симметрии спектров поглощения и излучения, согласно которому спектры поглощения и люминесценции, изображенные в функции частот, оказываются зеркально-симметричными относительно прямой, проходящей перпендикулярно оси частот через точку пересечения обоих спектров, т. е.

$$\nu_{\lambda} + \nu_{\pi} = 2\nu_0, \quad (18.8)$$

или

$$\nu_{\pi} - \nu_{\lambda} = 2(\nu_{\pi} - \nu_0). \quad (18.9)$$

Здесь ν_{π} — частота поглощаемого света; ν_{λ} — симметричная частота люминесценции; ν_0 — частота линии симметрии, имеющая смысл частоты электронного перехода $O'' \rightleftharpoons O'$ (рис. 184). При этом по оси ординат для спектров поглощения откладываются коэффици-

иенты поглощения α , а для спектров люминесценции — квантовые интенсивности $I_{\text{кв}} = I/\nu^*$.

Из уравнения (18.9) видно, что при наличии зеркальной симметрии $\Delta\nu = \nu_{\pi} - \nu_{\lambda}$ и ν_{π} связаны линейной зависимостью. Если откладывать по оси абсцисс ν_{π} , а по оси ординат $\Delta\nu$, то при строгом выполнении правила должна получиться прямая линия (рис. 187).

Для осуществления зеркальной симметрии необходимо выполнение двух условий — зеркальной симметрии частот и зеркальной симметрии интенсивностей поглощения и люминесценции в соответствующих частях спектра.

Для осуществления симметрии частот необходимо, чтобы энергетические уровни возбужденного и невозбужденного состояний были построены одинаково. Для наличия зеркальной симметрии интенсивностей необходимо, чтобы распределение молекул по энергетическим уровням верхней и нижней систем было одинаковым и чтобы вероятности соот-

* Позднее Д. И. Блохинцев, а затем Л. П. Казаченко и Б. И. Степанов показали, что теоретически более оправдано ожидать зеркальную симметрию для кривых, изображающих ход не α и I/ν , а α/ν и I/ν^4 , что при относительно небольших изменениях ν в пределах спектра сравнительно слабо изменяет форму спектральных кривых.

ветствующих излучательных и поглощательных переходов были равны или пропорциональны друг другу. Эти условия выполняются лишь у части молекул. У веществ, следующих правилу зеркальной симметрии, можно по одному из спектров (люминесценции или поглощения) без измерений установить форму другого. Отступления от правила зеркальной симметрии могут быть использованы для установления величины отклонений от условий его выполнения.

Правило зеркальной симметрии оказывается весьма полезным при проведении люминесцентного анализа, а также при расшифровке спектров и установлении энергетических уровней исследуемых молекул.

§ 98. ВИДЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА И ХАРАКТЕРИСТИКА ЕГО ОСОБЕННОСТЕЙ

Люминесцентным анализом называется обнаружение и исследование различных объектов с помощью явлений люминесценции. Наиболее важной задачей люминесцентного анализа является определение химического состава исследуемых веществ и установление процентного содержания в них отдельных компонентов. Анализ такого вида носит соответственно название *качественного и количественного химического люминесцентного анализа*.

Качественный химический люминесцентный анализ основан на том, что люминесцентные свойства являются характерным признаком излучающего вещества, тесно связанным с его составом, общим состоянием и структурой его молекул.

Количественный химический люминесцентный анализ основан на использовании определенной зависимости между интенсивностью люминесценции и концентрацией люминесцентного вещества. В большинстве случаев условия анализа подбираются так, чтобы осуществлялась пропорциональность между интенсивностью свечения и концентрацией вещества. Однако такая зависимость имеет место лишь в случаях, когда концентрации невелики. При высоких концентрациях определяемого вещества для осуществления анализа приходится тем или иным способом учитывать сложную зависимость интенсивности свечения от концентрации.

К люминесцентному анализу относится также изучение структуры и колебательных частот молекул по спектрам излучения, создающее фундамент для качественного люминесцентного анализа.

Чисто химические задачи не исчерпывают возможностей люминесцентного анализа. С его помощью можно обнаруживать и выявлять различные объекты и их детали, изучение которых оказывается невозможным при обычных условиях наблюдения и освещения. Люминесцентный анализ такого рода получил название *люминесцентного анализа обнаружения или сортового люминесцентного анализа*.

Люминесцентный анализ обладает рядом особенностей, которые отличают его от всех других видов анализа. Люминесцентный анализ необычайно чувствителен. С его помощью можно обнаружить в пробе присутствие вещества с концентрацией $\sim 10^{-10} - 10^{-11}$ г/г. Это более чем на три порядка превосходит чувствительность эмиссионного спектрального анализа, что позволяет работать с исчезающе малыми количествами исследуемого вещества $\sim 10^{-12} - 10^{-15}$ г. С помощью люминесцентного анализа можно исследовать очень небольшие объемы раствора, а также анализировать мельчайшие крупинки порошков, в которых содержатся следы других люминесцирующих веществ.

Важным преимуществом люминесцентного анализа являются его

простота и скорость, во много раз превосходящие скорость химического анализа.

В то время как при химическом и эмиссионном спектральном анализе анализируемые вещества разлагаются, при люминесцентном анализе они, как правило, не подвергаются изменениям и их можно использовать в дальнейшей работе. Это преимущество люминесцентного анализа особенно существенно при исследовании трудно синтезируемых уникальных веществ, получаемых в ничтожных количествах. В отдельных случаях возбуждения люминесценции коротковолновыми ультрафиолетовыми лучами в веществе могут происходить фотохимические превращения. Однако соответствующим подбором условий опыта эти трудности обычно могут быть обойдены.

Перечисленные свойства люминесцентного анализа дают представление о его исключительных возможностях, в определенных отношениях значительно превосходящих возможности других видов анализа. Однако следует отметить, что необычайно высокая чувствительность люминесцентного анализа одновременно создает и серьезные трудности его проведения, существенно ограничивая области его применения. Присутствие в образце даже ничтожных количеств люминесцирующих примесей обуславливает появление нового свечения, которое накладывается на люминесценцию основного вещества, искажая как спектральный состав, так и интенсивность его излучения. Поэтому значительные успехи в применении люминесцентного анализа могли быть достигнуты лишь на основе всестороннего развития учения о люминесценции в целом, после того как были установлены общие законы свечения и накоплен большой материал о люминесцентных свойствах различных классов соединений.

Наиболее распространенным и хорошо разработанным является люминесцентный анализ, основанный на возбуждении фотолюминесценции. При анализе кристаллических неорганических веществ (минералов, алмазов и др.) применяют катодное и рентгеновское возбуждения. В отдельных случаях в аналитических целях используют явления хемилюминесценции и радиолуминесценции.

АППАРАТУРА, ПРИМЕНЯЕМАЯ ПРИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

§ 99. ИСТОЧНИКИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

При люминесцентном анализе чаще всего используют фотовозбуждение, освещая исследуемый объект коротковолновой частью видимого спектра (синими и фиолетовыми лучами) или ультрафиолетовой радиацией. Ультрафиолетовое возбуждение удобно тем, что оно не воспринимается глазом, вследствие чего отраженные и рассеянные лучи не мешают наблюдать за возникшим свечением.

Источниками лучей при фотовозбуждении люминесценции могут служить: солнце, электрическая дуга, электрическая искра, газосветные лампы, в некоторых случаях лампы накаливания.

Солнечное излучение. Из солнечного излучения при люминесцентном анализе используется область от 400 до 286 мμ, выделяемая светочувствительными (S 100); более коротковолновые лучи Солнца поглощаются атмосферным озоном и до поверхности Земли не доходят. Солнечное излучение имеет ограниченное применение в люминесцентном анализе. Им пользуются в южных районах главным образом при проведении поисковых геологических работ.

Электрическая дуга переменного или постоянного тока, возникающая между угольными или металлическими электродами, обладает интенсивным излучением в области от 400 до 200 мμ. При этом значительная часть излучаемой энергии приходится и на видимую часть спектра, которую обычно устраняют при помощи светофильтров.

Электрическая искра применяется в тех случаях, когда необходимо использовать для возбуждения коротковолновую ультрафиолетовую радиацию (вплоть до 185 мμ). Вместе с тем она дает и значительное количество видимых лучей. Особенно часто искра применяется при люминесцентном анализе минералов и некоторых кристаллофосфоров, у которых максимум поглощения основного вещества расположен в далекой ультрафиолетовой части спектра.

Газосветные лампы являются главным источником света для возбуждения фотолюминесценции. Ультрафиолетовые лучи возникают в газосветных лампах за счет электрического разряда, происходящего в газообразной среде. Это излучение в большинстве случаев имеет линейчатый спектр, характерный для газа, наполняющего колбу лампы. При люминесцентном анализе наиболее часто используют ртутные лампы. Величина давления паров ртути в лампе оказывает существенное влияние на характер излучаемого спектра.

Для получения коротковолновой ультрафиолетовой радиации используют ртутные лампы низкого давления (0,01 мм рт. ст.) с подо-

греваемыми электродами мощностью 15 и 30 вт. У ламп этого типа около 70% всего излучения сосредоточено в резонансной линии ртути $\lambda = 253,7$ м. μ .

Источником ультрафиолетовых лучей ближнего и среднего диапазонов длин волн служат ртутно-кварцевые лампы высокого давления ($\sim 100\text{--}400$ мм рт. ст.). Отечественная промышленность выпускает ртутные лампы высокого давления различной мощности (ПРК-4 220 вт; ПРК-2 375 вт; ПРК-5 240 вт; ПРК-7 1000 вт), которые питаются от сети переменного или постоянного тока с напряжением 127 или 220 в. Максимальной интенсивностью в лампах этого типа обладает линия $\lambda = 365$ м. μ .

Для облегчения зажигания на ртутные лампы высокого давления снаружи накладывается узкая металлическая полоска K , соединенная

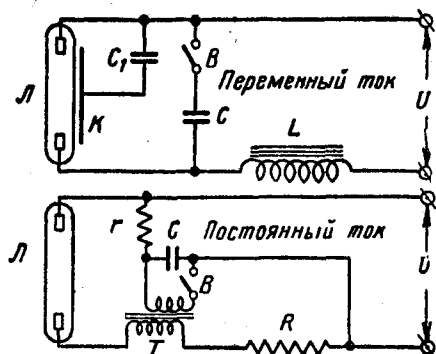


Рис. 189. Схема включения ртутных ламп высокого давления в сеть переменного и постоянного тока

с конденсатором C_1 . В этом случае лампы включаются в сеть через пусковое устройство, состоящее из дросселя L и конденсатора C (рис. 189). При включении лампы конденсатор C_1 заряжается, и возникает значительная разность потенциалов между электродами и пластинкой K , которая вызывает ионизацию паров ртути внутри лампы, облегчая тем самым возникновение электрического разряда между основными электродами. Ртутные лампы могут зажигаться и непосредственно от сети при помощи трансформатора Тэсла.

Лампы ПРК-2, ПРК-4, ПРК-5, снабженные специальными пусковыми устройствами, могут также гореть при включении их в сеть постоянного тока. В этом случае зажигание осуществляется при помощи импульсной схемы путем замыкания и размыкания ключа B в сети импульсного трансформатора T (рис. 189).

Для получения длинноволнового ультрафиолетового излучения большой мощности используют ртутно-кварцевые лампы сверхвысокого давления (ДРШ-100, СВД-120, СВДШ-250, СВДШ-500, СВДШ-1000), в которых при разряде давление паров ртути достигает десятков атмосфер. При этом ртутные линии сильно размываются и значительно возрастает интенсивность сплошного фона.

При использовании в фотометрических измерениях в качестве источников возбуждения ртутных ламп сверхвысокого давления чрезвычайно важно обеспечить хорошую стабилизацию их излучения. Основная трудность в этих случаях заключается в том, что даже при очень хорошей стабилизации электрического питания таких источников изображение их светящегося разрядного шнура непрерывно перемещается по поверхности возбуждаемого объекта, затрудняя тем самым правильную регистрацию интенсивности его свечения. Для устранения этого вредного эффекта можно воспользоваться электронной стабилизирующей схемой, которая была приведена в главе 16 (рис. 164).

В некоторых случаях используют газосветные лампы, обладающие непрерывным ультрафиолетовым спектром. Из них наибольшее распространение получили лампы, наполненные водородом. Отечественная промышленность выпускает водородные лампы двух типов — ДВС-25 с окном из увиолевого стекла (спектр испускания до 200 м. μ) и ДВС-40

с кварцевым окном (спектр испускания до 185 мμ). Для получения больших интенсивностей используются лампы сверхвысокого давления (типа ГСВД), которые наполняют криптоном или другими инертными газами (аргоном, ксеноном). Они обладают непрерывным ультрафиолетовым спектром испускания большой интенсивности (от 400 до 200 мμ).

Для целей люминесцентного анализа удобны видоизмененные люминесцентные лампы мощностью в 15 вт, имеющие вид трубки, изготовленной из увиолевого стекла УФС-4, которое пропускает длинноволновые ультрафиолетовые лучи и поглощает видимый свет. На стенки трубки нанесен кристаллофосфор, излучающий ультрафиолетовую люминесценцию. При электрическом разряде через пары ртути кристал-

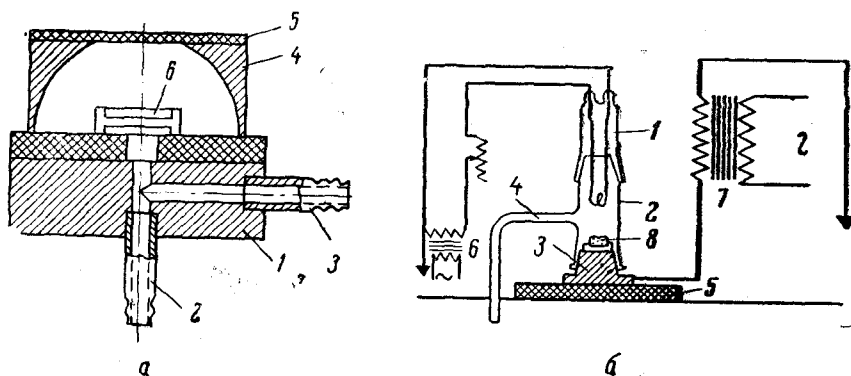


Рис. 190. Схемы установок, применяемых при катодном возбуждении люминесценции: а — ячейка Комовского: 1 — металлическая подставка, 2 — соединение с вакуумным насосом, 3 — впуск воздуха, 4 — металлическая ячейка, 5 — стеклянное окно, 6 — чашечка для помещения объекта; б — трубка с горячим катодом: 1 — шлиф с нитью накала, 2 — шлиф, 3 — металлическая подставка, 4 — соединение с вакуумным насосом, 5 — изолирующая подставка, 6 — низковольтный трансформатор, 7 — высоковольтный трансформатор, 8 — объект

лофосфор возбуждается и излучает ультрафиолетовую радиацию с $\lambda_{\text{макс}} = 350 \text{ мμ}$.

Лампы накаливания. Для получения ультрафиолетовых лучей лампы накаливания применяются редко. Это объясняется тем, что у них на ультрафиолетовую часть спектра приходится не более 1% всей излучаемой энергии; кроме того, значительная часть ультрафиолетовых лучей поглощается их колбами. При люминесцентном анализе лампы накаливания используются в тех случаях, когда для возбуждения свечения выгодно применять коротковолновую часть видимого спектра, например для возбуждения длинноволновой видимой или инфракрасной люминесценции. При этом часто используют кинолампы со светящейся спиралью, расположенной в одной плоскости.

Катодные трубки. При люминесцентном анализе минералов и некоторых типов кристаллофосфоров применяют возбуждение катодными лучами, получаемыми в катодных трубках, которые иногда называют катодными ячейками. Для этой цели используют катодные трубки с холодным или горячим катодом.

Катодные трубки с холодным катодом могут иметь разнообразные конструкции (рис. 190,а). Однако все они представляют собой

герметические ячейки, из которых откачан воздух до разрежения $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ мм рт. ст. В ячейку вмонтированы катод и анод; в корпусе имеется окно для наблюдения возникающего свечения. Исследуемое вещество помещается напротив катода, иногда непосредственно на поверхности анода. К электродам прикладывается высокое напряжение от 2,5 до 25 кв. Свечение возникает под действием потока электронов, вылетающих из катода.

В зависимости от конкретных задач катодные трубки изготавливают самых разнообразных размеров. Иногда они так малы, что помещаются на предметный столик микроскопа; в других случаях их размеры позволяют исследовать образцы до 10—15 см в диаметре.

Катодные трубки с горячим катодом устроены несколько сложнее. На рис. 190, б приведена упрощенная схема такой трубки, соединенной с вакуумной установкой, позволяющей получать разрежения $\sim 10^{-6}$ мм рт. ст. Свечение образца возникает под действием потока электронов, вылетающих из спирали накала.

При люминесцентном анализе алмазов, минералов, стекол и некоторых типов кристаллофосфоров для возбуждения иногда используют рентгеновские лучи, источником которых служат обычные рентгеновские трубки. В ряде случаев возбуждение люминесценции осуществляют α -частицами, протонами, быстрыми электронами, а также γ -лучами (§ 114).

§ 100. СВЕТОФИЛЬТРЫ И МОНОХРОМАТОРЫ

Для успешного проведения анализа очень важно, чтобы лучи возбуждающего света не накладывались на свет люминесценции анализируемого объекта и не регистрировались приемником излучения. Согласно закону Стокса—Ломмеля, спектр люминесценции всегда сдвинут в сторону длинных волн по отношению к спектру поглощения. Поэтому для возбуждения люминесценции обычно используют ультрафиолетовую часть спектра. Однако все источники ультрафиолетовой радиации испускают также значительное количество видимых лучей, которые, отражаясь от поверхности исследуемого вещества, могут попадать в приемник излучения вместе с люминесценцией, заметно искажая его показания.

Светофильтры. Для того чтобы устранить мешающую часть спектра, применяют *светофильтры*, которые задерживают неиспользуемые для возбуждения лучи возбуждающего источника.

Абсорбционные светофильтры чаще всего представляют собой пластины, изготовленные из цветного стекла, пластических масс, желатиновых пленок и т. д. Иногда применяют жидкостные и даже газовые светофильтры. Жидкостными светофильтрами могут служить растворы различных неорганических солей ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3$ и др.), а также растворы красителей, которые помещаются в кюветы со стеклянными или кварцевыми окнами.

Для возбуждения свечения наиболее часто используют ближнюю ультрафиолетовую часть спектра. Ее выделяют при помощи так называемого черного стекла, которое изготавливают из увиолевого стекла, окрашенного окисью никеля. Оно непрозрачно для большей части видимого спектра, однако хорошо пропускает ультрафиолетовые лучи. Отечественная промышленность выпускает четыре марки черных стекол (УФС), позволяющих выделять различные спектральные участки ультрафиолетового излучения (рис. 191).

Стекла УФС-1 выделяют область от 250 до 400 м μ . Фильтры УФС-2

имеют полосу пропускания от 270 до 330 мμ. Они хорошо поглощают видимые лучи; им отдают предпочтение в тех случаях, когда для возбуждения нет необходимости применять коротковолновую часть ультрафиолетового спектра. Фильтры УФС-3 (стекла Вуда) выделяют спектральный участок от 320 до 400 мμ с максимумом пропускания ~360 мμ. Фильтры УФС-4 выделяют область от 340 до 390 мμ. Они обладают большой термической стойкостью, что выгодно отличает их от черных стекол других марок. Для выделения коротковолновой части видимого спектра применяют стекла ФС.

Все марки черных стекол пропускают длинноволновую радиацию начиная от 650 мμ (рис. 191). В этой области источники ультрафиолетового излучения обладают значительным испусканием, которое может серьезно мешать проведению анализа. Его влияние особенно велико

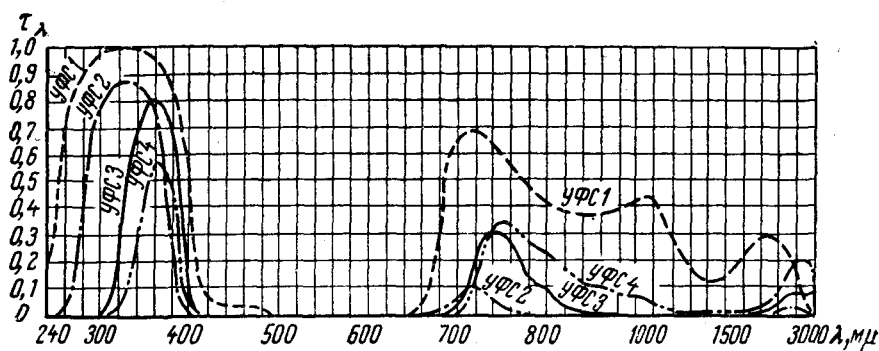


Рис. 191. Спектры пропускания черных стекол УФС толщиной в 2 мм

при использовании приемников, чувствительных к красным и инфракрасным лучам. Для поглощения длинноволновой радиации применяют дополнительные жидкостные светофильтры, состоящие из водного раствора медного купороса (CuSO_4) с добавлением аммиака. Инфракрасная часть спектра может быть также отфильтрована слоем дистиллированной воды толщиной в 20 мм или теплозащитными сине-зелеными фильтрами СЗС-5, СЗС-14, СЗС-15. Они удобны тем, что хорошо пропускают коротковолновую часть видимого и длинноволновую часть ультрафиолетового спектра.

В настоящее время все большее распространение получают *интерференционные светофильтры*, в основе действия которых лежит использование явлений многолучевой интерференции. Они представляют собой стеклянные или кварцевые пластинки, на которые путем испарения в вакууме наносят несколько чередующихся слоев металла (Ag), и диэлектрика или двух различных диэлектриков (например, ZnS и криолита). В видимой области такие светофильтры позволяют выделять спектральные участки шириной $2\delta\lambda \sim 10 \text{ \AA}$ с коэффициентом пропускания в максимуме $T_m \sim 60\%$. Для получения еще большей монохроматичности с $2\delta\lambda \sim 1-1,5 \text{ \AA}$ используют сложные интерференционные светофильтры, состоящие из двух и более фильтров такого рода. В этом случае величина T_m резко уменьшается и составляет $\sim 10-15\%$.

Интерференционные светофильтры изготавливают и для ультрафиолетовой области. Тогда на кварцевую пластинку наносят слои из PbCl_2 , Sb_2O_3 и других веществ, которые чередуются со слоями из MgF_2 или криолита. В ближней ультрафиолетовой области они позволяют выде-

лять участки $2\delta\lambda \sim 10-15\text{\AA}$. В этом случае $T_m \sim 30\%$. Для более широкополосных фильтров с $2\delta\lambda \sim 40\text{\AA}$ величина T_m возрастает и становится $\sim 60\%$.

При работе с ртутно-кварцевыми лампами, обладающими небольшим числом широко расставленных линий, применяют сочетания различных цветных и черных стекол. Промышленность выпускает наборы таких светофильтров, позволяющих выделять почти все основные линии ртутного спектра: $\lambda = 578\text{ м}\mu$ (желтая линия), $\lambda = 546\text{ м}\mu$ (зеленая линия), $\lambda = 436\text{ м}\mu$ (синяя линия), $\lambda = 405\text{ м}\mu$ (фиолетовая линия), $\lambda = 365\text{ м}\mu$ и $\lambda = 313\text{ м}\mu$ (ультрафиолетовые линии).

Иногда бывает необходимо ослаблять свечения образца, не искажая его спектра. Для этой цели используют сетки и *нейтральные светофильтры*, изготавливаемые из разных марок стекол НС.

Монохроматоры. В некоторых случаях (при анализе многокомпонентных смесей, при изучении поляризационных спектров и т. д.) возбуждение свечения необходимо осуществлять отдельными монохроматическими линиями. Для этой цели применяют монохроматоры. В зависимости от выделяемой спектральной области используют монохроматоры со стеклянной (для видимой части спектра) или с кварцевой и флюоритовой (для ультрафиолетовой части спектра) оптикой.

Для еще большей монохроматизации возбуждающего света применяют двойные монохроматоры, состоящие из двух последовательно расположенных монохроматоров, причем выходная щель первого из них обычно служит входной щелью второго. Двойной монохроматор позволяет освободиться от рассеянных лучей; однако в нем происходят значительные потери света из-за рассеяния и поглощения внутри прибора.

§ 101. ФОТОМЕТРЫ

Назначение и устройство фотометров. Для измерения интенсивности свечения анализируемых объектов используют различные системы *фотометров* (см. гл. 16). Иногда их называют *флюориметрами*, или *флюорометрами*. Последнее название неудачно, так как совпадает с названием прибора, предназначенного для измерения длительности ($\tau \sim 10^{-8}-10^{-9}\text{ сек}$) свечений молекулярных систем (см. § 104).

Фотометрические измерения основаны на сравнении яркости свечения исследуемого образца и эталонного источника. При визуальном фотометрировании приемником излучения служит человеческий глаз, который в видимой части спектра обладает большой чувствительностью. При достаточно интенсивном свечении он позволяет производить фотометрирование с точностью $\sim 3-4\%$. Однако при слабом свечении, расположенном в коротковолновой части видимого спектра, ошибки становятся весьма значительными ($\sim 10\%$ и более). Поэтому широкое распространение получили фотоэлектрические методы фотометрии с использованием в качестве приемников света фотоэлементов и фотоумножителей (гл. 16, § 88). При измерении яркости люминесценции следует иметь в виду, что фотоэлектрические приемники измеряют величину светового потока, исходящего от исследуемого образца. Поэтому величина фототока может возрастать не только при увеличении яркости объекта, но и за счет возрастания его площади. Это заставляет при измерениях выбирать объекты одинаковых размеров или при помощи диафрагм вырезать одинаковые участки их поверхности.

Фотографические методы фотометрии недостаточно точны и весьма трудоемки (см. гл. 4, § 15). Поэтому их редко используют при люминесцентном анализе. Они оказываются полезными тогда, когда результат

анализа должен быть документально подтвержден (например, в криминалистике). Иногда их применяют для измерения ультрафиолетовой и инфракрасной люминесценции, а также при изучении очень слабых свечений, которые удается зарегистрировать лишь применяя длительные экспозиции при фотографировании.

Известно очень большое число фотометров, которые существенно различаются как по конструкции, так и по принципу действия (гл. 16, § 90). Мы остановимся лишь на некоторых из них, наиболее часто применяющихся при люминесцентном анализе.

Универсальный фотометр ФМ (см. гл. 16, § 90) широко используется при люминесцентном анализе и обладает точностью $\sim \pm 2-3\%$ от измеряемой величины (рис. 174).

При измерении яркости люминесценции одно из окон осветителя закрывают крышкой; изучаемый образец освещают лучами возбуждающего источника. Яркость люминесценции образца сравнивают с яркостью света, исходящего из эталонного источника сравнения. Вращением измерительного барабана добиваются равенства освещенностей обоих полей зрения. Иногда осветитель не применяется. В этом случае на предметном столике помещают исследуемый объект и эталонный образец, которые возбуждаются от одного и того же источника, что позволяет исключать влияние колебаний напряжения в сети на интенсивность свечения.

Люминесцентный фотометр ИФТ-51 предназначен для измерения очень слабо светящихся объектов с яркостью люминесценции от 0,02 до 50 апостильбов* (рис. 192). Прибор содержит призму, которая делит поле зрения на две равные части. Одна его половина освещается эталонным люминесцирующим источником света, а вторая — светом анализируемого объекта. Уравнивание яркости полей осуществляется с помощью кругового нейтрального клина. В качестве эталонных источников используются три светосостава постоянного действия, которые дают слабое, но постоянное по интенсивности свечение (оранжевое, зеленое и синее). Свечение эталонных источников возникает под действием радиации,

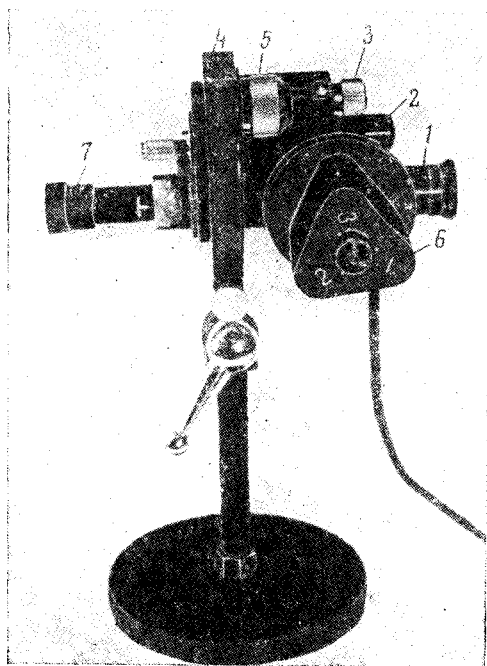


Рис. 192. Внешний вид люминесцентного фотометра ИФТ-51:

1 — окуляр; 2 — осветитель шкалы клина; 3 — лупа у шкалы клина; 4 — корпус с круговым нейтральным клином и отсчетной шкалой; 5 — рукоятка для вращения кругового клина; 6 — поворотный барабан с тремя люминесцирующими патронами; 7 — входное отверстие прибора с оптической насадкой

* Апостильб — единица яркости: яркость поверхности, испускающей световой поток в 1 люмен с 1 м^2 .

выделяющейся при естественном распаде радиоактивного вещества, находящегося в очень малых количествах в светосоставах постоянного действия. В зависимости от спектрального состава свечения исследуемого образца используют один из этих светосоставов, которые создают в поле зрения яркость $\sim 0,05$ апостильба для оранжевого свечения, $\sim 0,3$ — $0,4$ апостильба для зеленого свечения и $\sim 0,03$ апостильба для синего свечения. Для измерения еще более слабых свечений яркость эталонного источника может быть ослаблена с помощью нейтрального светофильтра в 35—50 раз.

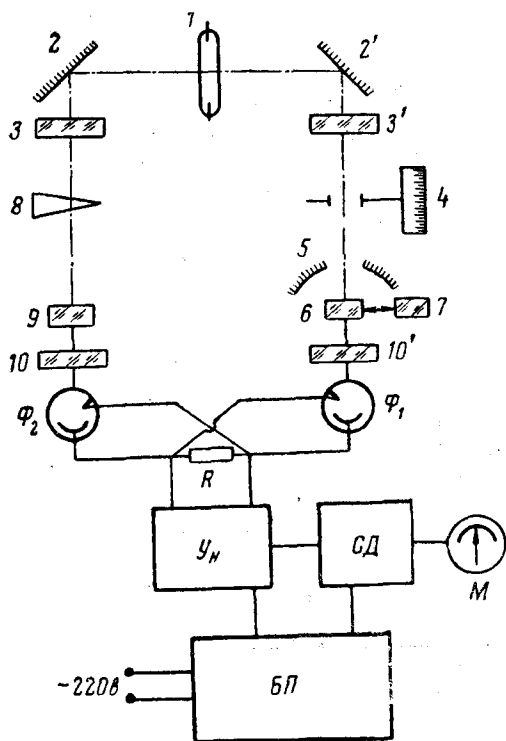


Рис. 193. Принципиальная схема флуориметра ФМ-42

Люминесцентный колориметр ЛЮКС-2 и люминесцентный фотометр ЛЮФ-51.

По конструкции эти приборы близки между собой. Первый предназначен для количественного определения содержания люминесцирующих веществ в растворах, а второй — для количественного определения содержания урана в перлах фтористого натрия. Источником возбуждения в этих приборах является ртутная лампа ПРК-4, из спектра которой фильтр УФС-3 выделяет линию с $\lambda = 365$ мк. Ультрафиолетовые лучи фокусируются либо на пробирках с исследуемым веществом и эталонным раствором (ЛЮКС-1), либо на анализируемом и эталонном перлах* (ЛЮФ-51). Свечение сравниваемых объектов при помощи специальной оптической системы направляется на две половины поля зрения. Фотометрирование осуществляется поляризационным методом при помощи поляроидов. Предварительно прибор градуируется по эталонным

растворам или перлам, содержащим люминесцирующие вещества или уран в известной концентрации. Оба прибора обладают большой чувствительностью. Так, при помощи ЛЮФ-51 можно определить наличие $5 \cdot 10^{-10}$ г урана в перле фтористого натрия весом в 5 мг с точностью $\sim \pm 20\%$.

В последнее время были также разработаны фотоэлектрические фотометры ЛЮФ-57 и ФАС-1, предназначенные для количественного определения урана в сплавах фтористого натрия. В фотометре ЛЮФ-57 в качестве источника возбуждающего света используется ртутная лампа СВД-12А, а в качестве приемников света — два щелочных фотоэлемента, включенных навстречу друг другу. В фотометре ФАС-1 источником возбуждения служит маломощная ртутная лампа УФО-4А, а приемником света — фотоумножитель ФЭУ-19.

* Перлами называются окрашенные стеклообразные шарики, которые образуются при взаимодействии окислов или других соединений некоторых металлов с расплавленной бурой ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) или с фосфорной солью $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Предельная чувствительность обоих приборов составляет $1 \cdot 10^{-10}$ г в перле фтористого натрия весом в 4 мг. Воспроизводимость результатов для одного и того же перла на обоих приборах одинакова и лежит в пределах 2% от измеряемой величины.

Двухлучевой фотоэлектрический флуориметр ФМ-42 предназначен для количественного определения урана в перлах, таблетках и порошках. Принципиальная схема прибора приведена на рис. 193. Ультрафиолетовые лучи от лампы СВД-120 (1) зеркалами (2 и 2'), через светофильтры (3 и 3') направляются по двум каналам: правому — измерительному и левому — компенсационному. В правом плече они через переменную диафрагму (4) попадают на анализируемый образец (6), возбуждают его свечение, которое затем направляется сферическим зеркалом (5) на фотоэлемент Φ_1 . В левом плече они через фотометрический клин (8) попадают на люминесцирующую пластинку (9), свечение которой регистрируется фотоэлементом Φ_2 . Для устранения влияния возбуждающего света перед фотоэлементами Φ_1 и Φ_2 помещены фильтры (10 и 10'), скрещенные с фильтрами (3 и 3') (см. § 107). Фототоки фотоэлементов Φ_1 и Φ_2 протекают через сопротивление R в противоположных направлениях; снимаемое с него напряжение сигнала усиливается усилителем $У_n$, выпрямляется синхронным детектором СД и поступает на измерительный прибор М.

При измерениях в правое плечо при полностью открытой диафрагме (4) вводится исследуемый образец (6); изменяя клином (8) величину светового потока в левом плече, добиваются равенства токов фотоэлементов Φ_1 и Φ_2 . Затем вместо образца (6) вводят эталон (7), заранее проградуированный по образцу с известной концентрацией урана. Нарушенное равенство фототоков восстанавливают с помощью диафрагмы (4), отсчет по шкале которой определяет концентрацию урана в образце в долях концентрации эталона.

Флуориметр ФМ-42 позволяет определять концентрацию урана в образцах в диапазоне от 10^{-8} до $10^{-5}\%$. При этом ошибка в измерении яркости флуоресценции не превышает 1—2%.

§ 102. СПЕКТРОГРАФЫ И СПЕКТРОФОТОМЕТРЫ

При люминесцентном анализе часто бывает недостаточно определять интегральную интенсивность свечения исследуемого образца, а необходимо также измерять относительное распределение энергии в его спектре. Для этой цели используют спектрографы, монохроматоры и спектрофотометры.

При спектрофотометрических измерениях люминесцирующих объектов следует иметь в виду, что интегральная интенсивность их свечения обычно невелика, а при разложении свечения в спектр для каждой отдельной длины волны она становится очень малой. Поэтому необходимо, чтобы прибор обладал значительной светосилой. Вторая особенность спектров люминесценции заключается в том, что у большинства веществ они представляют собой широкие лишенные структуры полосы, при измерении которых величина дисперсии прибора не очень существенна. Поэтому для изучения спектров люминесценции, как правило, целесообразно пользоваться приборами с большой светосилой, дисперсия которых не очень велика.

Спектрографы. Для люминесцентного анализа могут быть рекомендованы два отечественных спектрографа. Для измерений в видимой части спектра удобен стеклянный трехпризмный светосильный спектрограф ИСП-51 (или ИСП-53) с двумя сменными камерами с фокусны-

ми расстояниями $f_1=120$ мм и $f_2=270$ мм (подробнее см. § 8). Для работы в ультрафиолетовой области целесообразно применять кварцевый светосильный спектрограф ИСП-66. Он охватывает диапазон спектра от 2000 до 6500 Å. Однако в видимой области его дисперсия очень мала (780 Å/мм для $\lambda=6563$ Å и 190 Å/мм для $\lambda=4046$ Å); она значительно возрастает в коротковолновой части спектра (72 Å/мм для $\lambda=3034$ Å и 12,5 Å/мм для $\lambda=2000$ Å). Наиболее ценным качеством спектрографа ИСП-66 является его большая светосила (действующее относительное отверстие 1:4,6).

Спектрофотометры. Широко распространенный спектрофотометр СФ-4 (см. гл. 16, § 90) не приспособлен для регистрации люминесценции и не может быть использован для этой цели без специальной переделки. В люминесцентном анализе его роль сводится к измерению

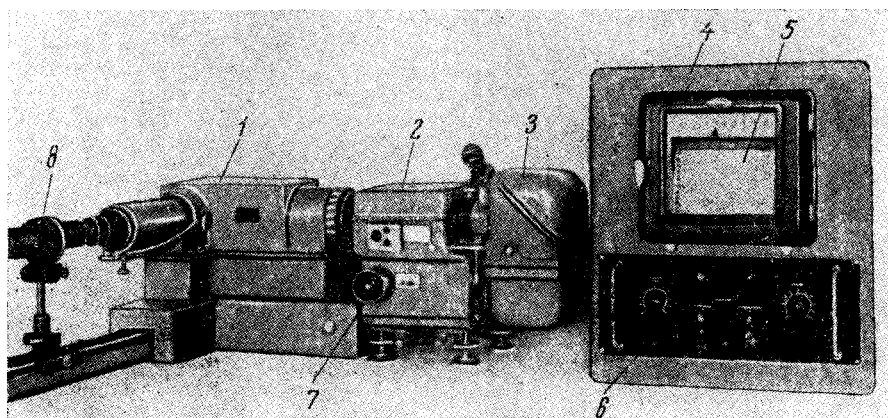


Рис. 194. Спектрофотометрическая установка с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1: 1 — спектрограф ИСП-51; 2 — фотоэлектрическая приставка ФЭП-1; 3 — приемная головка; 4 — записывающее устройство; 5 — самопишущий потенциометр; 6 — элементы усилителя и блоки питания; 7 — барабан мотора, вращающего призмennую часть спектрографа; 8 — фокусирующий конденсор

спектров поглощения исследуемых образцов, необходимых для введения поправок на вторичное поглощение в их спектры люминесценции (см. § 107).

В лабораторных условиях часто применяют спектрофотометрическую установку, собираемую на основе универсального монохроматора УМ-2. В качестве приемника света в ней используют различные фотоумножители (ФЭУ-17, ФЭУ-19, ФЭУ-22 и др.), которые располагают непосредственно за выходной щелью монохроматора. Фотоумножитель соединяют с чувствительным гальванометром, отклонения которого пропорциональны интенсивности люминесценции данной длины волны λ .

Гораздо более совершенной является подобная установка заводского изготовления, предназначенная для измерения спектров люминесценции в видимой части спектра. Ее внешний вид показан на рис. 194. Роль монохроматора в ней выполняет спектрограф ИСП-51 (ИСП-53), в котором камерная часть заменена фотоэлектрической приставкой ФЭП-1. Она имеет объектив с фокусным расстоянием $f_2=300$ мм, в фокальной плоскости которого расположена выходная щель прибора. Непосредственно за ней помещен фотоумножитель ФЭУ-17, сигнал которого может усиливаться в $\sim 10^5$ раз усилителем постоянного тока. В приставке имеется мотор, который, вращая призмennую часть спект-

рографа, выводит на выходную щель прибора различные участки спектра люминесценции; их интенсивность регистрируется фотоумножителем. Сигнал фотоумножителя подается на самопишущий потенциометр ПС1-02, расположенный в записывающем устройстве ЭПС-157. Отклонение пера самописца пропорционально интенсивности света люминесценции. При непрерывном вращении призменной части прибора и одновременном движении диаграммной бумаги перо самопишущего потенциометра записывает спектр в виде непрерывной кривой, на которую через равные промежутки наносятся отметочные линии. В установке смонтирован агрегат питания, обеспечивающий подачу постоянного, хорошо стабилизированного напряжения к фотоэлектронному умножителю и к анодам ламп усилителя постоянного тока.

Известна и более старая модель фотоэлектрической приставки — выходной коллиматор ПС-381, где запись спектра осуществляется на

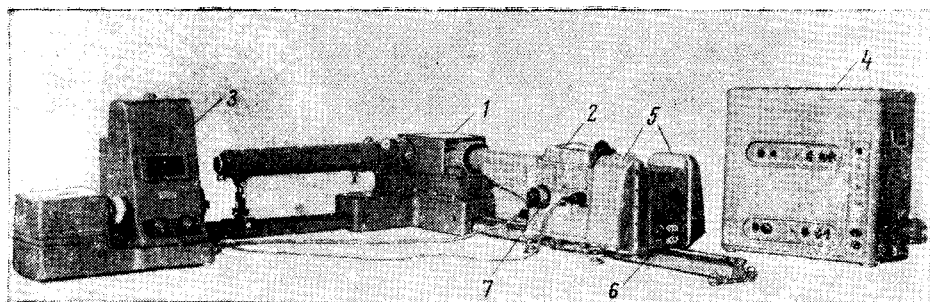


Рис. 195. Спектрофотометрическая установка с выходным коллиматором ПС-382: 1 — спектрограф ИСП-51; 2 — выходной коллиматор ПС-382; 3 — записывающее устройство; 4 — агрегат питания; 5 — фотоумножители; 6 — усилитель; 7 — барабан мотора, вращающего призменную часть спектрографа

фотографической бумаге. Ее другая разновидность — выходной коллиматор ПС-382 имеет камерный объектив с фокусным расстоянием $f_2 = 800$ мм, благодаря чему линейная дисперсия прибора возрастает почти в три раза. Выходной коллиматор ПС-382 содержит два фотоумножителя — ФЭУ-17 (с сурьмяно-цезиевым фотокатодом) для работы в сине-зеленой части спектра и ФЭУ-22 (с кислородно-цезиевым фотокатодом) для работы в желто-красной и ближней инфракрасной частях спектра. В зависимости от цвета свечения при помощи призмы полного внутреннего отражения спектр люминесценции может направляться на любой из этих фотоумножителей. На рис. 195 показан внешний вид этой установки.

Перед началом измерений спектрофотометрическую установку градуируют по длинам волн. Для этого входную щель спектрографа освещают источником света, обладающим линейчатым спектром, длины волн отдельных линий которого хорошо известны (например, ртутно-гелиевой лампой). С помощью полученного спектра устанавливают зависимость между длинами волн и делениями барабана, связанного с мотором, вращающим призменную часть спектрографа; затем строят дисперсионную кривую установки.

Вследствие того что чувствительность фотоумножителя и дисперсия прибора зависят от длины световой волны, для измерения распределения энергии в спектрах люминесценции установка должна быть предварительно проградуирована по какому-либо эталонному источнику,

распределение энергии в спектре которого хорошо известно. Таким источником может служить обычная лампа накаливания с известной цветовой температурой*. Распределение энергии в излучении вольфрамовой нити лампы накаливания в пределах видимого спектра достаточно точно совпадает с распределением энергии в спектре абсолютно черного тела.

При градуировке входную щель спектрографа освещают эталонной лампой. При этом очень точно поддерживают постоянную величину силы тока, при которой было определено значение ее цветовой температуры. Несоблюдение этого условия может вызвать серьезные ошибки в градуировке установки.

Величина отклонения $I_{\text{набл}}$, даваемая гальванометром для некоторой длины волны λ , может быть записана в виде:

$$I_{\text{набл}} = I_{\text{ист}} K_{\lambda} D, \quad (19.1)$$

где $I_{\text{ист}}$ — истинная интенсивность эталонного источника света в длине волны λ , определяемая по табличным данным, соответствующим значению цветовой температуры эталонной лампы, и выраженная в единицах шкалы гальванометра при $K_{\lambda} = 1$ и $D = 1$; K_{λ} — чувствительность фотомножителя к длине волны λ ; D — дисперсия спектрографа (в Å/мм).

Следовательно,

$$K_{\lambda} D = \frac{I_{\text{набл}}}{I_{\text{ист}}}. \quad (19.2)$$

Проведя подобные измерения вдоль всего спектра, находят зависимость $K_{\lambda} D$ от λ — кривую чувствительности установки. Для получения истинного спектра люминесценции ординаты опытной кривой $I_{\text{набл}} = I_{\text{набл}}(\lambda)$ делят на соответствующие ординаты кривой чувствительности установки.

Описанные приборы помимо спектров люминесценции позволяют изучать разнообразные процессы тушения люминесценции и затухания свечения образцов, обладающих длительным послесвечением.

Имеются также спектрофотометрические установки, в которых используются монохроматоры с дифракционными решетками. Такие приборы обладают большой светосилой и угловой дисперсией, а также позволяют работать в широком спектральном диапазоне. Они предусматривают возможность работы со сменными фотомножителями, обладающими наибольшей чувствительностью к различным областям спектра. Регистрация их сигналов осуществляется самопишущими потенциометрами (типа ЭПП-09).

§ 103. ПОЛЯРИМЕТРЫ И ПОЛЯРИСКОПЫ

Обнаружение поляризации свечения и измерение ее величины производятся при помощи *полярископов* и *поляриметров*. Их основными частями являются поляризационные призмы или поляроиды, которые играют роль поляризаторов или анализаторов. Измерение степени поляризации производится либо визуальным, либо фотоэлектрическим методом. Наиболее распространенными визуальными приборами являются поляриметр Корню и полярископ Савара.

Поляриметр Корню (рис. 196, а) состоит из призмы Волластона W и какой-либо другой поляризационной призмы G (обычно призмы Гла-

* Цветовой температурой источника называется такая температура абсолютно черного тела, при которой распределение энергии в его спектре совпадает с распределением энергии в спектре источника.

на). С помощью лимба L призма W устанавливается так, чтобы направление колебаний светового вектора одного из пропускаемых ею световых потоков I_1 совпадало с направлением максимальных колебаний света люминесценции, а направление колебаний второго потока I_2 совпадало с направлением его минимальных колебаний. В результате, при прохождении через призму Волластона свет люминесценции делится на два световых потока I_1 и I_2 , поляризованных во взаимно перпендикулярных плоскостях. Если люминесценция частично поляризована, то интенсивность этих потоков будет различной. Их интенсивности могут быть уравнены путем поворота второй поляризационной призмы (анализатора) на угол α , определяемый из уравнения

$$\frac{I_2}{I_1} = \operatorname{tg}^2 \alpha. \quad (19.3)$$

Отсюда степень поляризации будет равна

$$P = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \frac{1 - \operatorname{tg}^2 \alpha}{1 + \operatorname{tg}^2 \alpha} = \cos 2\alpha. \quad (19.4)$$

Экспериментально величина угла 2α находится как угол поворота анализатора между двумя его положениями, при которых осуществляется равенство интенсивностей прошедших через него световых потоков I_1 и I_2 .

Полярископ Савара P (рис. 196, б) состоит из пластинки Савара и анализатора (призма Николя). Пластинку Савара изготавливают из двух кварцевых пластинок, вырезанных под углом в 45° к оптической оси и сложенных так, чтобы их главные сечения были взаимно перпендикулярны. При прохождении частично поляризованного света через пластинку Савара и призму Николя в поле зрения наблюдается система параллельных интерференционных полос, которые видны тем отчетливее, чем сильнее поляризован исследуемый свет. Полярископ Савара позволяет при достаточной интенсивности свечения обнаруживать степень поляризации $\sim 0,003$.

Для измерения степени поляризации к полярископу Савара присоединяется компенсирующее устройство, вызывающее в проходящем через него свете поляризацию противоположного знака. В качестве компенсатора используется стопа стеклянных пластинок S , которая может вращаться вокруг оси, перпендикулярной направлению световых лучей и параллельной направлению преимущественных колебаний светового вектора. Обычно установка располагается таким образом, что стопу приходится вращать вокруг вертикальной оси. Поворачивая стопу на некоторый угол φ , который отсчитывается по лимбу L_1 , добиваются исчезновения интерференционной картины.

Полярископ Савара был существенно усовершенствован В. В. Каврайским, прибор которого обладает большей светосилой и может быть

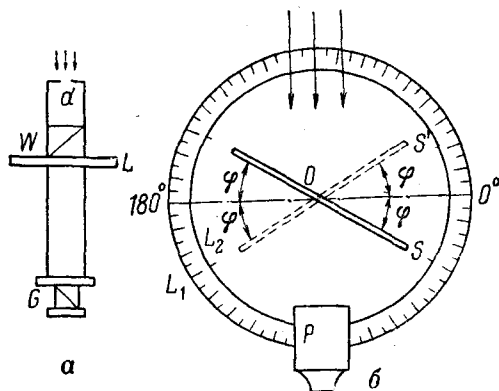


Рис. 196. Схемы: а — поляриметра Корню; б — полярископа Савара с компенсирующей стопой

рекомендован для измерения поляризации слабо светящихся объектов.

Стопа предварительно градуируется по источникам, дающим свечение известной поляризации. Для этой цели можно использовать лампочку накаливания с матовым стеклом, свет от которой пропускают через поляризационную призму. При повороте поляризатора на угол α от вертикали выходящий из него свет имеет колебания светового вектора, также составляющие угол α с вертикалью. Эти колебания могут быть разложены на вертикальную и горизонтальную компоненты, интенсивности которых соответственно равны $I_1 = A \cdot \cos^2 \alpha$ и $I_2 = A \sin^2 \alpha$, где I_1 и I_2 — две взаимно перпендикулярно поляризованные компоненты светового потока, колебания которых расположены соответственно в вертикальной и горизонтальной плоскостях. При наблюдении через анализатор, расположенный так, чтобы проходила либо вертикальная, либо горизонтальная составляющая, получают такой же эффект, как и от частично поляризованного света с поляризацией P :

$$P = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \frac{\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha}{\cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha} = \cos 2\alpha. \quad (19.5)$$

Угол α изменяют от 0 до 360°, вычисляя значения степени поляризации по формуле (19.5). При этом каждый раз компенсируют получающуюся поляризацию, поворачивая стопу на соответствующий угол ϕ . Получив таким образом градуировочную кривую, связывающую вычисленные по (19.5) степени поляризации с углами поворота ϕ компенсирующей стопы, используют ее для определения степени поляризации люминесценции изучаемого объекта по величине угла ϕ .

И при малых, и при больших степенях поляризации стопы устанавливают на исчезновение интерференционных полос, что делается с некоторой одинаковой абсолютной ошибкой, соответствующей, в случае интенсивного свечения, степени поляризации $\approx 0,003$. Относительная ошибка в определении степени поляризации для сильно и слабо поляризованного света будет различной. Удовлетворительная точность при визуальных измерениях получается лишь при больших степенях поляризации и значительных интенсивностях свечения. В этих случаях относительная ошибка $\frac{\Delta P}{P} \approx 3-5\%$. При уменьшении поляризации свечения

относительная ошибка быстро возрастает. Так, при $P=0,05$ она достигает 37%. При слабых интенсивностях свечения установка на исчезновение интерференционных полос вообще производится с большой ошибкой; особенно трудны измерения в коротковолновой части видимого спектра, где чувствительность человеческого глаза очень невелика.

Фотоэлектрические поляризационные установки. Фотоэлектрические методы более чувствительны и точны. С их помощью можно измерять поляризацию слабо светящихся объектов, обладающих сине-фиолетовой и ультрафиолетовой люминесценцией. В фотоэлектрических установках возбуждение поляризованной люминесценции производят так, чтобы максимальные колебания в исследуемом световом потоке происходили в вертикальном направлении, а минимальные — в горизонтальном. Перед приемником света помещают поляризационную призму или поляроид (анализатор), который ориентируют так, чтобы колебания светового вектора проходящего света при одном его положении имели вертикальное, а при другом — горизонтальное направление. Измеряя световые потоки I_1 и I_2 по формуле (18.2), можно рассчитать степень поляризации анализируемого свечения.

Описанный метод был, например, использован Б. Я. Свешниковым при конструировании фотоэлектрического поляриметра-фотометра, схе-

ма которого приведена на рис. 197. В этом приборе возбуждение люминесценции осуществляется при помощи ртутной лампы сверхвысокого давления СВДШ-250 (1), свечение которой стабилизировано по схеме, описанной в § 87. Возбуждающий свет через фильтр (3) и поляризатор (4) направляется на кювету (5) с исследуемым веществом. Его свечение в направлении, перпендикулярном лучам возбуждающего света, через светофильтр (6) и анализатор (7) регистрируется фотоумножителем ФЭУ-19. Перед фотоумножителем помещена пластинка в «четверть длины волны» (8). Она предназначена для устранения поляризационных эффектов на его катоде.

Измерение степени поляризации люминесценции сводится к регистрации интенсивностей свечения при двух положениях анализатора — параллельном и перпендикулярном плоскости колебаний электрического вектора.

Можно пользоваться и другим приемом. Частично поляризованный свет люминесценции пропускают через призму Волластона, расположенную так, чтобы выходящие из нее два пространственно разделенных световых потока с колебаниями светового вектора в двух взаимно перпендикулярных плоскостях соответствовали величинам I_1 и I_2 света люминесценции.

Для регистрации эти потоки направляют затем на два фотоэлектронных умножителя. В такой установке должен быть произведен тщательный учет возможных различий в чувствительности и в других свойствах обоих приемников.

Интенсивность исследуемого свечения обычно невелика, что заставляет усиливать сигнал фотоумножителя при помощи усилителей переменного тока, которые обычно отличаются большей стабильностью по сравнению с усилителями постоянного тока. В этом случае предварительно модулируют интенсивность измеряемого светового потока; такую модуляцию можно осуществить несколькими способами. Например, на пути частично поляризованного светового потока устанавливают вращающийся поляризатор, который периодически меняет интенсивность проходящего света. При этом глубина модуляции будет тем большей, чем больше величина степени поляризации люминесценции. Под действием модулированного светового потока в приемнике возникает модулированный фототок, который усиливается усилителем переменного тока и измеряется электроизмерительным прибором.

В некоторых фотоэлектрических установках при измерении степени поляризации используют метод компенсации. Компенсация осуществляется стеклянной или кварцевой стопой, которые предварительно градуируются по источнику, дающему свечение с известной степенью поляризации.

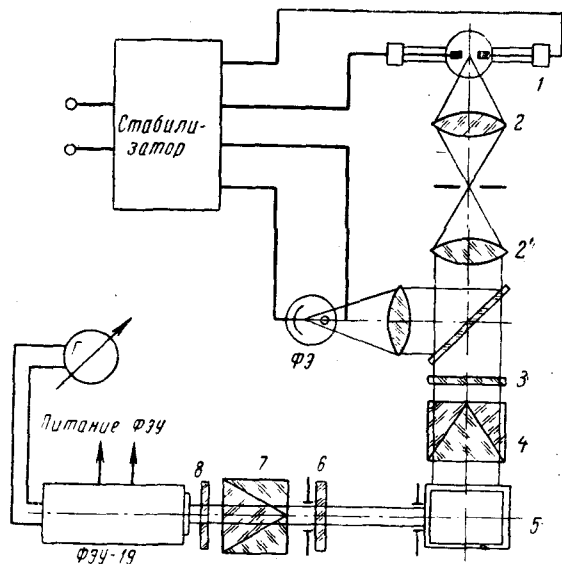


Рис. 197. Оптическая схема фотоэлектрического поляриметра-фотометра

§ 104. ФОСФОРОСКОПЫ И ФЛУОРОМЕТРЫ

Для измерения длительности и хода затухания люминесценции в пределах от 10^{-1} до 10^{-7} сек применяются приборы, получившие название *фосфороскопов*. Измерение послесвечения меньшей продолжительности ($\sim 10^{-8}$ — 10^{-10} сек) производится с помощью *флуорометров*.

Фосфороскопы. Общий принцип действия фосфороскопических устройств заключается в кратковременном возбуждении люминесценции исследуемого вещества и наблюдении его послесвечения. Известны два приема фосфороскопических наблюдений. Первый состоит в наблюдении затухания свечения быстро движущегося объекта, находившегося ранее под возбуждением в течение очень малого промежутка времени. Отдель-

ные стадии его затухания исследуются при наблюдении свечения на разных расстояниях от места возбуждения. Второй заключается в наблюдении яркости свечения предварительно возбужденного неподвижного образца, находящегося на определенной стадии затухания.

Первый прием используют в однодисковом фосфороскопе (рис. 198,а); последний представляет собой диск, вдоль края которого нанесено исследуемое вещество. Диск находится на оси мотора, при помощи которого он приводится во вращение. Люминесцирующее вещество, возбуждаемое в определенном месте диска, вместе с ним перемещается при вращении. Различным его положениям соответствуют разные моменты затухания; свечение как бы развертывается во времени. Измеряя яркость свечения в разных местах развертки, устанавливают закон затухания. Однодисковый фосфороскоп позволяет измерять длительности послесвечения $\sim 10^{-5}$ сек.

Необходимость быстрого вращения вещества делает однодисковый фосфороскоп неудобным для изучения влияния различных внешних воздействий (например, температуры) на затухание свечения. В этих случаях используют второй прием, применяя двухдисковый фосфороскоп (фосфороскоп Беккереля). Он состоит из двух дисков (3 и 4), помещенных на оси мотора (рис. 198,б). Диски содержат ряд отверстий, смещенных друг относительно друга. Источник возбуждения (1) и глаз наблюдателя (6) располагаются по разные стороны дисков, а люминесцирующее вещество (5) помещается между ними. При возбуждении вещество скрыто от наблюдателя диском (4). Затем оба диска поворачиваются, возбуждение прерывается диском (3), а наблюдатель видит свечение через отверстие в диске (4). Меняя расстояние между отверстиями и скорость вращения дисков, можно наблюдать послесвечение через разные промежутки времени после прекращения возбуждения. Двухдисковый фосфороскоп измеряет длительности послесвечения $\sim 10^{-4}$ сек.

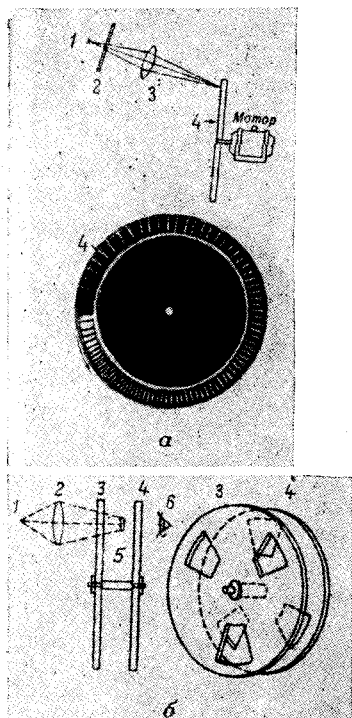


Рис. 198. Схемы фосфороскопов: а — однодисковый: 1 — возбуждающий источник; 2 — фильтр; 3 — конденсор; 4 — диск; б — двухдисковый: 1 — возбуждающий источник; 2 — конденсор; 3 и 4 — диски; 5 — вещество; 6 — глаз наблюдателя

В ряде случаев используют приборы, работающие по принципу двухдискового фосфороскопа, но имеющие один диск с рядом отверстий, отстоящих друг от друга на определенном угловом расстоянии. Исследуемый объект располагают с одной, а возбуждающий источник и приемник с другой стороны диска. Возбуждение свечения и его наблюдение осуществляют через ряд последовательно смещающихся отверстий. После того как через одно из отверстий прошел свет от источника, поворот диска на некоторый угол прерывает возбуждение. В это время через другое отверстие производят наблюдение свечения исследуемого объекта. Затем объект закрывается от приемника промежуточком между отверстиями вращающегося диска и одновременно через другое отверстие вновь производится возбуждение свечения и т. д.

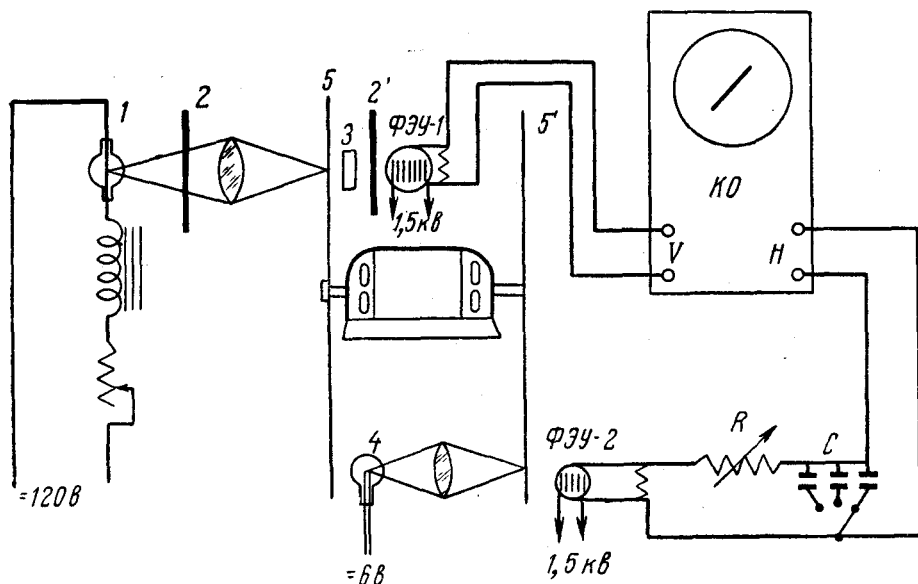


Рис. 199. Схема фотоэлектрического фосфороскопа (тауметра)

Фосфороскопы рассчитываются на различные величины длительностей послесвечений и минимального временного интервала, еще различного с их помощью. Эти величины связаны между собой, и увеличение одной из них (длительности) ведет к уменьшению другой (временной разрешающей способности фосфороскопа). Однодисковый фосфороскоп является более совершенным прибором по сравнению с двухдисковым фосфороскопом, и в тех случаях, когда это возможно, ему отдают предпочтение.

Удачная конструкция фотоэлектрического фосфороскопа (тауметра) была предложена Н. А. Толстым и П. П. Феофиловым (рис. 199). Исследуемый объект (3) освещается светом ртутной лампы (1); за ним расположен фотоумножитель ФЭУ-1, который регистрирует возникающее свечение. Сигнал от фотоумножителя подается на вертикальные пластины V катодного осциллографа КО. Для устранения влияния рассеянного света исследуемое вещество помещается между скрещенными светофильтрами (2 и 2') (§ 107). В приборе имеется лампа накаливания (4), свет от которой падает на второй фотоумножитель ФЭУ-2, соединенный с горизонтальными пластинами катодного осциллографа Н.

через электрический контур, состоящий из переменных сопротивления R и емкости C . Назначение этой части прибора — заменить обычную линейную зависимость горизонтальной развертки осциллографа от времени на экспоненциальную зависимость. Тауметр имеет мотор, на оси которого расположены два диска (5 и 5') с отверстиями, которые с одинаковой частотой и фазой прерывают свет ламп (1 и 4). При такой схеме отклонение луча осциллографа в горизонтальном направлении (направлении времени) подчиняется закону:

$$X = X_0 e^{-\frac{t}{RC}}. \quad (19.6)$$

Отклонение луча в вертикальном направлении пропорционально яркости свечения и при экспоненциальном законе затухания будет

$$Y = Y_0 e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (19.7)$$

Изменяя величины R и C , можно добиться равенства экспоненциальных множителей в выражениях (19.6) и (19.7). В этом случае осциллограмма будет иметь вид прямой линии. Зная для этого случая величины R и C , можно определить величину τ из выражения

$$\tau = RC. \quad (19.8)$$

С помощью тауметра можно измерять τ в интервале от 10^{-1} до 10^{-5} сек. При интенсивном свечении ошибки измерений невелики ($\sim 1\%$).

Подобный же принцип положен в основу еще более совершенного прибора — *ультратауметра*, сконструированного Н. А. Толстым с сотрудниками. Возбуждение свечения в нем осуществляется прямоугольными световыми импульсами с крутизной передних и задних фронтов $\sim 10^{-7}$ сек. Электрическая схема прибора также обладает инерционностью $\sim 10^{-7}$ сек. Ультратауметр позволяет измерять длительности послесвечения до $2 \cdot 10^{-8}$ сек.

Флуорометры. Для измерения еще более кратковременных процессов используют *флуорометры*. Столь кратковременные свечения обычно затухают по экспоненциальному закону (18.6) или закону, мало отличающемуся от экспоненты. Если возбуждение производить модулированным светом (с циклической частотой модуляции ω), то возникшая люминесценция также оказывается модулированной; однако ее модуляция при экспоненциальном затухании свечения отстает по фазе от возбуждения на угол

$$\varphi = \arctg(\omega \tau). \quad (19.9)$$

В современных *фазовых флуорометрах* непосредственно измеряют величину φ и по формуле (19.9) определяют значение τ . При этом для высокочастотной модуляции возбуждающего света используют дифракцию на стоячей ультразвуковой волне, возникающей под действием высокочастотного поля в пьезокварце или жидкости (например, в ксилоле), в которую помещена пьезокварцевая пластина.

Схема фазового флуорометра приведена на рис. 200. Модулированный пьезокварцем (3) световой пучок делится полупрозрачной светоделительной пластиной (6) на два потока. Первый из них, отражаясь от системы зеркал (9, 9', 9'') и рассеивающего экрана (7), попадает в один из фотоумножителей ФЭУ₁; второй поток направляется на исследуемый образец (8) и возбуждает модулированный свет люминесценции, который регистрируется вторым фотоумножителем ФЭУ₂. Сигналы обоих фотоумножителей поступают на два входа симметричного двухканального фазометрического устройства, которое имеет фазовый инди-

катор со стрелочным прибором Γ . Показания этого прибора зависят от сдвига фаз между сигналами, поступающими на оба входа фазометрического устройства. Измерения на флуорометре ведутся нулевым методом, для чего компенсируют разность фаз в обоих световых потоках.

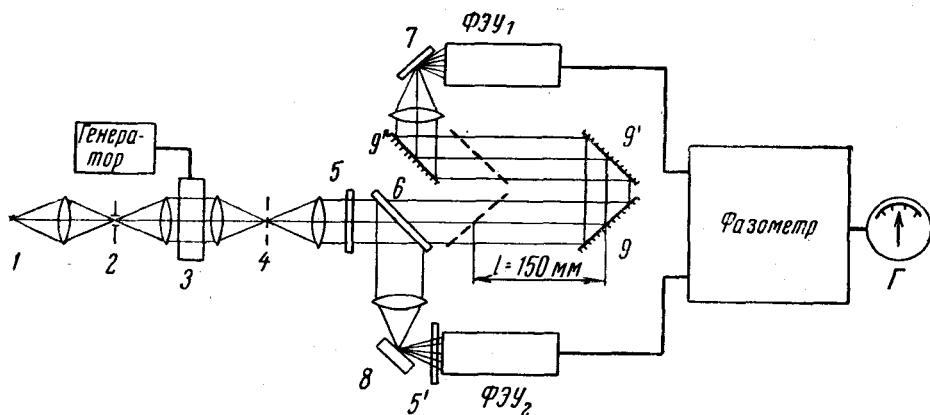


Рис. 200. Оптическая схема фазового флуорометра: 1 — источник света; 2, 3, 4 — элементы оптического модулятора; 5, 5' — скрещенные светофильтры; 6 — светоделительная пластинка; 7 — рассеиватель; 8 — исследуемый объект; 9, 9', 9'' — зеркала; ФЭУ-1, ФЭУ-2 — фотоумножители; Γ — гальванометр

Такая компенсация осуществляется специальными электрическими ступенчатыми фазовращателями, а также путем изменения длины оптического пути в канале сравнения (зеркала 9 и 9' могут перемещаться). В случае экспоненциального закона затухания флуорометр позволяет с малыми погрешностями измерять длительности послесвечения $\tau \sim 10^{-10}$ сек.

§ 105. СПЕЦИАЛЬНАЯ АППАРАТУРА, ПРИМЕНЯЕМАЯ ПРИ КАЧЕСТВЕННОМ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

При качественном люминесцентном анализе используют приборы, получившие название *люминоскопов*. Простейшим из них является *солнечный люминоскоп*, который применяют в полевых условиях для наблюдения люминесценции пород и минералов. Он представляет собой небольшой закрытый сверху черным стеклом ящик, на дне которого располагается анализируемый минерал. В боковой стенке имеется отверстие для наблюдения свечения, возбуждаемого солнечными лучами, попадающими в прибор через черное стекло.

Люминоскопы других типов снабжены источником ультрафиолетовых лучей, из спектра которого светофильтрами выделяют различные участки. Остановимся на некоторых моделях люминоскопов.

Универсальный полевой люминоскоп ПЛС-53 предназначен для качественного люминесцентного анализа минералов и других объектов в полевых условиях. Возбуждение ведется фильтрованным ультрафиолетовым светом солнца ($\lambda_{\text{макс}} \approx 365$ мμ) или фильтрованным светом лампочки накаливания ($\lambda \approx 400-460$ мμ). Исследуемый объект прижимается к основанию прибора, а его свечение наблюдается в окуляр.

Люминоскопы «Полюс» и ЛЮМ-2 предназначены для качественного люминесцентного анализа минералов (шеелита, циркона, урановых минералов и др.), свечение которых возбуждается коротковолновой ультрафиолетовой радиацией ртутных ламп ПРК-2 (ЛЮМ-2) и ПРК-4 («Полюс»), работающих в режиме тлеющего разряда. В этом случае

основная часть излучаемой энергии сосредоточивается в резонансной линии ртути ($\lambda = 253,7 \text{ мк}$). Для поглощения видимого света используется фильтр УФС-1. Прибор «Полюс» снабжен также спектро스코пом прямого зрения, позволяющим сортировать различные урановые минералы, которые обладают характерными спектрами люминесценции.

Люминоскопы, предназначенные для анализа жидкостей, мало отличаются от приборов, описанных выше. Они снабжены держателями, в которых располагают пробирки с исследуемыми и эталонными веществами.

Осветители. При люминесцентном анализе широко применяются специальные осветители, содержащие источники ультрафиолетового излучения. Очень удобна люминесцентная аналитическая лампа ЛЮМ-1, которая содержит ртутную лампу ПРК-4 с рефлектором. Ее излучение выходит наружу через фильтр УФС-3 ($\lambda_{\text{макс}} = 365 \text{ мк}$). Аналогичное назначение имеет прибор ПУФ-2 ВНИСИ, использующий в качестве источника ультрафиолетовых лучей ртутную лампу ПРК-2. В тех случаях, когда можно ограничиться меньшей мощностью ультрафиолетовой радиации (люминесцентная дефектоскопия), применяют специальные люминесцентные лампы Л-350, на стенки которых нанесен кристаллофосфор марки Л-33, излучающий достаточное количество ультрафиолетовых лучей. Лампы такого типа используются, например, в осветителе ПУФ-5 ВНИСИ.

Для получения мощного концентрированного потока ультрафиолетовых лучей используют осветитель ОС-65, состоящий из ртутно-кварцевой лампы сверхвысокого давления СВД-120 с рефлектором и светофильтра УФС-4.

§ 106. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МИКРОСКОПЫ

При решении многих вопросов современной биологии и медицины используют *люминесцентные микроскопы*. Они отличаются от обычных микроскопов тем, что в них исследуемый объект становится видимым не за счет пропущенного или отраженного им света, а благодаря возникновению его люминесценции, возбуждаемой ультрафиолетовыми или коротковолновыми видимыми лучами. Люминесцентные микроскопы снабжены источниками ультрафиолетовых лучей, которые должны пропускаться их оптической системой. Для этого оптику микроскопов изготовляют из кварца и флюорита. В качестве возбуждающих источников используют электрическую дугу, а также ртутные лампы высокого и сверхвысокого давления.

Люминесцентные микроскопы конструируют так, чтобы возбуждающий свет мог либо проходить через анализируемый образец, либо падать на его поверхность сверху, через объектив микроскопа. Первый вид возбуждения применяют при изучении тонких образцов, не обладающих большим поглощением. Второй вид возбуждения используется при работе с толстыми непрозрачными образцами, которые часто встречаются в геологических и металлографических исследованиях. Он оказывается также полезным при изучении различных органов и непрозрачных тканей живых организмов.

Люминесцентный микроскоп МУФ-2. Наиболее совершенным отечественным люминесцентным (ультрафиолетовым) микроскопом является МУФ-2*. Его оптическая схема изображена на рис. 201, б. Свет от лам-

* С помощью МУФ-2 можно изучать в ультрафиолетовых лучах не только люминесцирующие образцы, но и вещества, не обладающие люминесцентной способностью, поэтому его часто называют ультрафиолетовым микроскопом.

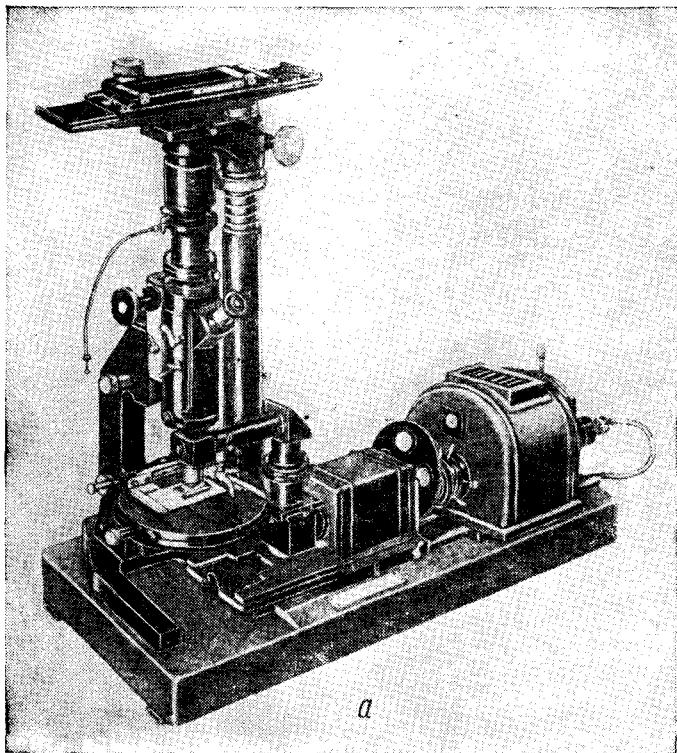
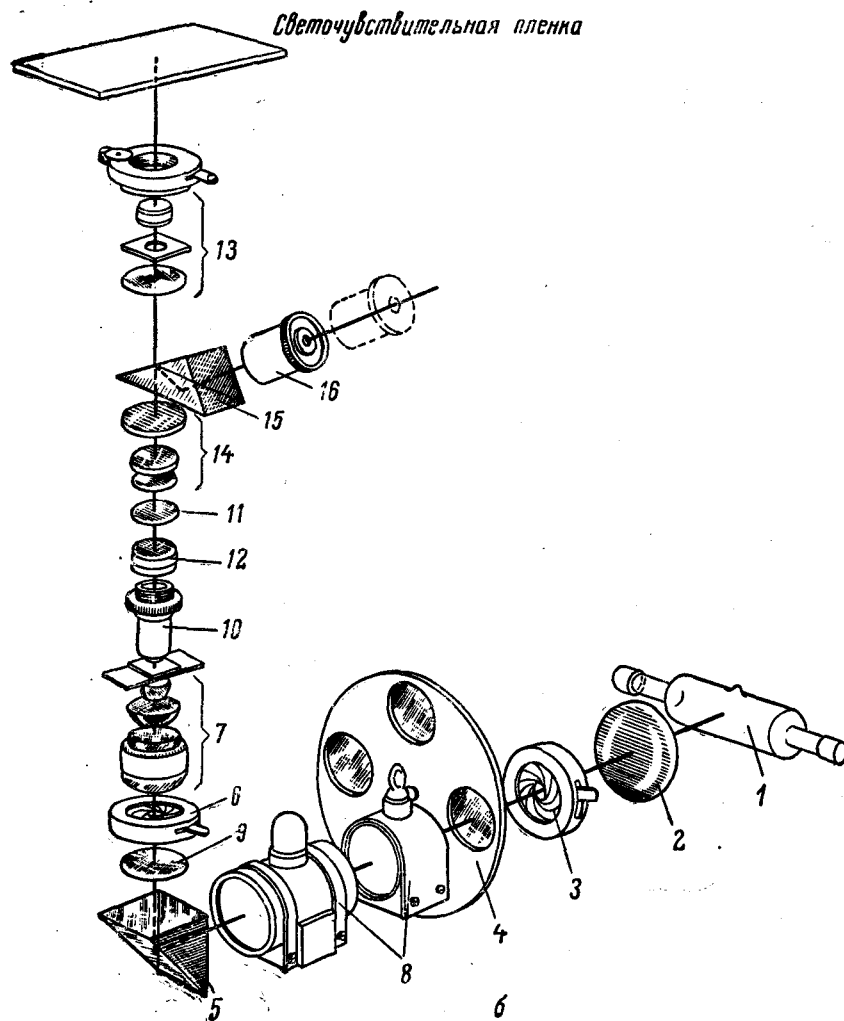


Рис. 201. Люминесцентный микроскоп МУФ-2: а — внешний вид прибора при работе в отраженном свете; б — оптическая схема прибора при работе в проходящем свете



пы (1) ПРК-4 (или СВДШ-250) конденсором (2) и поворотной призмой (5) проектируется на апертурную диафрагму (6), которая конденсором (7) проектируется на входной зрачок микрообъектива (10). Полевая диафрагма (3) призмой (5) и конденсором (7) проектируется на плоскость предмета. При такой системе освещения наиболее полно используется световой поток источника (1) и обеспечивается равномерное освещение изучаемого объекта во всем диапазоне раскрытия апертурной диафрагмы (6).

В осветителе, в поворачивающемся диске (4) расположены три сменных фильтра. Первый изготовлен из стекла УФС-1 (для выделения области 400—250 мμ), второй — из стекла УФС-3 (для выделения ртутной линии 365 мμ), третий — из стекол ТФ-5 и НС-2. Он применяется при настройке прибора для предохранения живых организмов от длительного воздействия ультрафиолетовых лучей, в результате которого они могут погибнуть. В приборе имеются жидкостные и газовый светофильтры (8). Газовый фильтр состоит из кварцевой кюветы, заполненной газовой смесью хлора и брома. Он позволяет выделять спектральный участок от 280 до 250 мμ. Жидкостные фильтры также представляют собой кварцевые кюветы, которые наполнены жидкостью со специально подобранным составом. Они употребляются совместно с газовым фильтром, позволяя выделять узкие спектральные участки около $\lambda = 280, 265$ и 254 мμ. Один из жидкостных фильтров, содержащий водный раствор хромата калия, вместе со стеклянным фильтром УФС-1 позволяет выделять ртутную линию 313 мμ. В приборе имеются также восемь обычных светофильтров (9), изготовленных из различных сортов цветного стекла, которые применяются при работе с видимым светом.

При фотографировании исследуемого объекта его изображение при помощи объектива (10) и окуляра (13) проектируется на фотопластинку фотографической камеры. Для визуального наблюдения образца в ультрафиолетовых лучах служит люминесцентный преобразователь, который состоит из ахроматического блока (12), люминесцентного экрана (11), объектива (14) и поворотной призмы (15). В этом случае изображение объекта получается на люминесцентном экране (11) и рассматривается через окуляр (16). Положение окуляра, указанное пунктиром, соответствует наблюдению с люминесцентным преобразователем. При его отсутствии окуляр находится в ближнем положении, что соответствует наблюдению в лучах видимого света. При фотографировании призма (15) и люминесцентный преобразователь выводятся из хода лучей микроскопа. Оптическая схема МУФ-2 может быть также легко перестроена для работы в отраженном свете, для чего ультрафиолетовые лучи из осветителя с помощью добавочной оптической системы направляются на объект сверху, через объектив (10).

В МУФ-2 предусмотрена возможность работы и в видимом отраженном или проходящем свете. Для этого к прибору прилагается осветитель ОИ-7, который располагается слева от микроскопа МУФ-2; при этом призма (5) поворачивается на 180°.

В МУФ-2 может быть использован предложенный Е. М. Брумбергом метод получения цветных микрофотографий объектов, снимаемых в ультрафиолетовой области, которые в обычных условиях являются бесцветными. Для этого трехпольной фотографической камерой делают три негативных снимка в различных длинах волн в ультрафиолетовой области; затем с трех негативов делают позитивные снимки. Из-за различного поглощения трех длин волн исследуемым объектом даваемые ими почернения на фотопластинке будут также неодинаковыми. Для получения цветных микрофотографий позитивный снимок помещают в

специальный прибор *хромоскоп*, прилагаемый к МУФ-2. В хромоскопе через каждый из снимков соответственно проходят красные, зеленые и синие лучи. С помощью зеркал изображения всех трех снимков совмещаются в одном поле зрения. В результате наблюдатель видит в окуляр контрастное цветное изображение исследуемого объекта с различно окрашенными отдельными деталями. Использование этого метода значительно улучшило возможность наблюдения деталей исследуемых объектов и повысило значение ультрафиолетовой микроскопии.

Люминесцентный микроспектрометр ЛМС-1. Для качественного люминесцентного анализа микроскопических зерен урановых и других минералов может быть использован люминесцентный микроспектрометр ЛМС-1. Анализ осуществляется сравнением спектров люминесценции эталонных образцов и исследуемых объектов. Ультрафиолетовые лучи одновременно возбуждают свечение обоих объектов, свет от которых, пройдя микроскоп и специальную оптическую систему, попадает в спектроскоп прямого зрения. Наблюдатель видит два спектра, расположенные один над другим и разделенные тонкой линией раздела. Их сравнение позволяет быстро установить тождество или различие эталонного и исследуемого образцов.

ХИМИЧЕСКИЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

§ 107. ВОЗБУЖДЕНИЕ И РЕГИСТРАЦИЯ СВЕЧЕНИЯ ПРИ КАЧЕСТВЕННОМ И КОЛИЧЕСТВЕННОМ ХИМИЧЕСКОМ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

Возбуждение люминесценции. Фотовозбуждение осуществляют по одной из трех схем, приведенных на рис. 202. Из спектра излучения источника (1) фильтром (2) выделяют узкий спектральный участок,

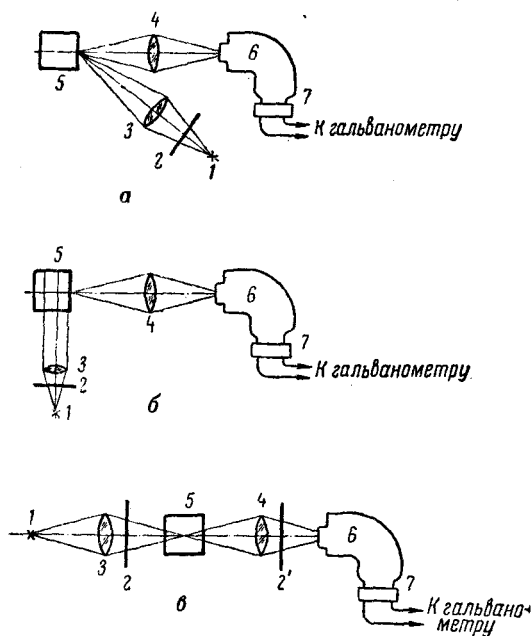


Рис. 202. Возможные схемы возбуждения люминесценции: а — возбуждение спереди; б — возбуждение сбоку; в — возбуждение на просвет: 1 — источник света; 2, 2' — скрещенные светофильтры; 3, 4 — конденсоры; 5 — исследуемый объект; 6 — монохроматор; 7 — приемник излучения

который конденсором (3) фокусируют на исследуемом объекте (5). При этом регистрирующая часть установки может быть весьма различной. При качественном анализе часто ограничиваются визуальным наблюдением свечения. Для измерения интегральной интенсивности свечения используют фотометры, на входное отверстие которых люминесценция фокусируется конденсором (4). В тех случаях, когда необходимо определить распределение энергии в спектре люминесценции, вместо фотометра используют спектрофотометрическую установку (6). При этом приемником излучения (7) может служить как глаз наблюдателя (визуальный метод), так и фотопластинка, фотоэлемент, фотоумножитель и т. д. (объективный метод).

При любой схеме опыта в приемник вместе с люминесценцией могут попадать лучи возбуждающего света. Наибольшие ошибки возникают

в тех случаях, когда интенсивность измеряемого свечения невелика, а приемник обладает значительной чувствительностью в области частот возбуждающего света.

Для того чтобы избежать этого, используют метод скрещенных фильтров. В этом случае после источника (1) помещают фильтр (2).

поглощающий видимую часть спектра и пропускающий ультрафиолетовое излучение. Второй фильтр (2'), расположенный после анализируемого объекта (5), пропуская свет люминесценции, полностью поглощает возбуждающие лучи.

В тех случаях, когда необходимо определить форму спектра люминесценции, методом скрещенных фильтров нужно пользоваться с известной осторожностью. Светофильтр (2') трудно подобрать так, чтобы он полностью пропускал свет люминесценции. Практически он всегда в определенной степени поглощает, и притом неравномерно по спектру, излучаемое свечение, искажая форму спектра люминесценции.

Наиболее часто используют схему возбуждения, приведенную на рис. 202, а. В этом случае лучи возбуждающего света направляются под углом $\sim 30-45^\circ$ к поверхности образца. Наблюдение производится в направлении, перпендикулярном к его поверхности. При таком расположении приборов в приемник попадает лишь незначительная часть лучей возбуждающего света, рассеянных боковыми стенками сосуда или поверхностью объекта. Такая схема особенно удобна тогда, когда исследуемый объект сильно поглощает лучи возбуждающего света. В этом случае глубина их проникновения в толщу объема незначительна, и приемник фактически регистрирует свечение, исходящее с поверхности образца. При этом влияние вторичного поглощения люминесценции (см. ниже) оказывается минимальным.

Иногда удобно использовать схему, приведенную на рис. 202, б, где лучи возбуждающего света перпендикулярны к направлению наблюдения. Такая схема применяется при работе с растворами, очень слабо поглощающими лучи возбуждающего света. При этом считают, что на всем пути прохождения возбуждающих лучей через раствор интенсивность его свечения будет одинаковой. При таком расположении влияние рассеянного света может быть сведено к минимуму. Для уменьшения вторичного поглощения источник света располагают так, чтобы свечение возбуждалось вдоль передней стенки кюветы, перпендикулярной направлению наблюдения. Такая схема используется тогда, когда необходимо учесть долю возбуждающего света, поглощаемую излучающим веществом, а также при измерении степени поляризации свечения.

При поляризационных измерениях возбуждение осуществляют или поляризованным, или естественным светом. В первом случае степень поляризации свечения гораздо больше, чем во втором. Пересчет производят по формуле (18.3). При возбуждении поляризованным светом после источника (1) помещают поляризационную призму, которая, однако, уменьшает интенсивность возбуждающего света более чем в два раза. Поэтому такой метод выгодно применять при работе с объектами, обладающими интенсивным свечением. Возбуждение естественным светом используют при работе со слабо люминесцирующими объектами, свечение которых имеет значительную степень поляризации. При определении степени поляризации вместо спектрального прибора (6) устанавливают прибор для измерения поляризации. Для получения поляризационного спектра после источника (1) помещают кварцевый монохроматор и возбуждают свечение различными длинами волн.

Наименее удобна для изучения люминесценции и редко используется схема, изображенная на рис. 202, в, где возбуждающий источник (1), исследуемый объект (5) и приемник (7) расположены на одной оптической оси. При таком возбуждении «на просвет» возможность попадания возбуждающего света в приемник наибольшая, и устранение ее требует применения очень плотных скрещенных фильтров. Кроме того, в этом случае влияние вторичного поглощения (см. ниже) может быть

особенно велико. Схему используют при изучении длительного свечения (фосфоресценции), после того как возбуждение уже прекращено и попадание возбуждающего света в приемник не может иметь места.

При других видах возбуждения (катодном, рентгеновском, радиоактивными излучениями и т. д.) применяют иные источники возбуждения, регистрирующая же часть установки остается без изменений.

При люминесцентном анализе часто приходится иметь дело с небольшими количествами веществ, многие из которых обладают слабым свечением. В результате интенсивность люминесценции анализируемого образца может быть очень мала, что затрудняет ее измерение. Поэтому при анализе очень важен выбор оптимальных условий опыта.

Интенсивность свечения, помимо индивидуальных свойств вещества, прежде всего зависит от интенсивности возбуждающего света, которая обычно определяется поглощаемой энергией излучения возбуждающего источника. Поэтому для возбуждения интенсивного свечения существенна не величина интегральной яркости источника, а его яркость в поглощаемом спектральном участке. Так как разные источники обладают различным распределением энергии по спектру, то при выборе источника нужно установить, насколько велико его излучение в нужном спектральном интервале. Обычно для возбуждения наиболее выгодно использовать спектральный участок, расположенный вблизи максимума спектра поглощения вещества, так как при этом в схеме 202, *а* обеспечиваются минимальные искажения спектра люминесценции, происходящие вследствие ее вторичного поглощения (см. ниже), а в схемах 202, *б* и *в* — максимальная интенсивность свечения.

Для нахождения наиболее поглощаемого участка спектра иногда можно ограничиться качественной оценкой, наблюдая за глубиной проникновения возбуждающих лучей различных длин волн в кювету с раствором. Такую оценку нетрудно произвести, так как возбуждающий свет оставляет на пути своего распространения хорошо заметный светящийся след, длина которого будет тем меньше, чем сильнее поглощение.

При выборе длины волны возбуждающего света следует иметь в виду, что, согласно закону Вавилова, квантовый выход люминесценции достаточно велик лишь в стоксовской части спектра, а в антистоксовской области он резко падает. Поэтому для получения интенсивного свечения необходимо, чтобы длина волны возбуждающего света была меньше длины волны максимума спектра люминесценции. Согласно закону Стокса—Ломмеля, это условие автоматически выполняется, если для возбуждения применять длины волн, лежащие в области максимума спектра поглощения.

Учет вторичного поглощения. При анализе нужно учитывать, что форма спектра люминесценции исследуемого образца может быть сильно искажена вторичным поглощением света люминесценции. Вследствие взаимного наложения спектров поглощения и люминесценции (рис. 187) свет люминесценции, выходя из глубины раствора наружу, частично поглощается самими молекулами светящегося вещества. Это вторичное поглощение (реабсорбция) тем сильнее, чем больше наложение спектров, чем длиннее путь света люминесценции в веществе и чем больше его концентрация. Вторичное поглощение проявляется лишь в области наложения спектров, поэтому коротковолновая часть спектра люминесценции ослабляется вторичным поглощением, в то время как длинноволновая область остается без изменений.

Для максимального ослабления вторичного поглощения при анализе используют тонкие слои разведенных растворов. Однако часто такие условия опыта из-за слабости свечения трудно осуществимы, и

приходится иметь дело с толстыми слоями вещества. В этом случае в наблюдаемые спектры люминесценции необходимо вводить поправки на вторичное поглощение, что требует проведения трудоемких расчетов, знания спектра поглощения исследуемого вещества и распределения энергии в спектре возбуждающего источника. Для упрощения вычислений опыт желательно ставить так, чтобы лучи возбуждающего света полностью поглощались в анализируемом образце.

При возбуждении непрерывным спектром истинная интенсивность люминесценции $I_{\text{ист}}$ в частоте ν в первом приближении связана с интенсивностью люминесценции, наблюдаемой на опыте $I_{\text{набл}}$, соотношением

$$I_{\text{ист}} = I_{\text{набл}} \frac{\int_0^{\infty} I_{\nu} \frac{\cos \varphi}{\alpha_{\text{п}}} d\nu}{\int_0^{\infty} I_{\nu} \frac{\cos \varphi}{\alpha_{\text{п}} + \alpha_{\text{л}} \cos \varphi} d\nu}, \quad (20.1)$$

где $\alpha_{\text{л}}$ и $\alpha_{\text{п}}$ — коэффициенты поглощения люминесценции и лучей возбуждающего света соответственно; I_{ν} — функция распределения энергии в спектре возбуждающего источника; φ — угол преломления возбуждающего света в исследуемом образце.

Расчеты сильно упрощаются, если для возбуждения использовать монохроматическое излучение (выделять одну линию из возбуждающего спектра). Тогда выражение (20.1) принимает вид:

$$I_{\text{ист}} = I_{\text{набл}} \frac{\alpha_{\text{п}} + \alpha_{\text{л}} \cos \varphi}{\alpha_{\text{п}}}. \quad (20.2)$$

Приведенные формулы (20.1) и (20.2) не учитывают, однако, возможности последовательных многократных актов поглощения и сопровождающих их актов возбуждений молекул люминесцирующего вещества. Вместе с тем на опыте наблюдается суммарный спектр люминесценции всех возникших в растворе свечений. Поэтому вычисленные с помощью формул (20.1) и (20.2) значения $I_{\text{ист}}$ являются не вполне точными.

Учет описанных вторичных явлений показывает, что спектр люминесценции с поправками только на вторичное поглощение несколько смещен в сторону длинных волн по сравнению с истинным спектром, для которого учтено возникновение вторичного и последующих свечений. На рис. 203 приведены результаты расчетов для растворов красителя флуоресцеина. Из рисунка видно, что при малых толщинах люминесцирующего слоя влияние вторичных свечений не проявляется (рис. 203, а). В толстых слоях их роль становится более заметной (рис. 203, б). Поэтому при работе с тонкими слоями разведенных растворов люминесцирующих веществ поправки на вторичное свечение можно не вводить.

Немаловажное значение имеет также правильный выбор концентрации раствора и толщины люминесцирующего слоя. При малом содержании вещества в пробе интенсивность люминесценции растет пропорционально увеличению его концентрации. Однако затем обычно развивается концентрационное тушение, в результате которого интенсивность свечения образца существенно ослабевает. Вместе с тем с возрастанием концентрации начинает резко сказываться ослабление возбуждающего

света с глубиной его проникновения в вещество, а также быстро увеличиваться влияние вторичного поглощения. Наиболее интенсивное свечение обычно наблюдается у разведенных растворов, концентрации которых заключены в пределах от 10^{-5} до 10^{-4} моль/л.

Если вторичное поглощение мало или полностью отсутствует, а концентрации растворов невелики, выгодно работать с толстыми слоями вещества (до 1 см), так как в некоторых пределах интенсивность свечения возрастает с увеличением толщины слоя. Однако полностью использовать свет от столь широких пучков оказывается практически невозможным; поэтому при точных измерениях толщина светящегося слоя не должна превышать 1 мм. При значительных концентрациях возбуждающий свет не проникает внутрь раствора, полностью поглощаясь

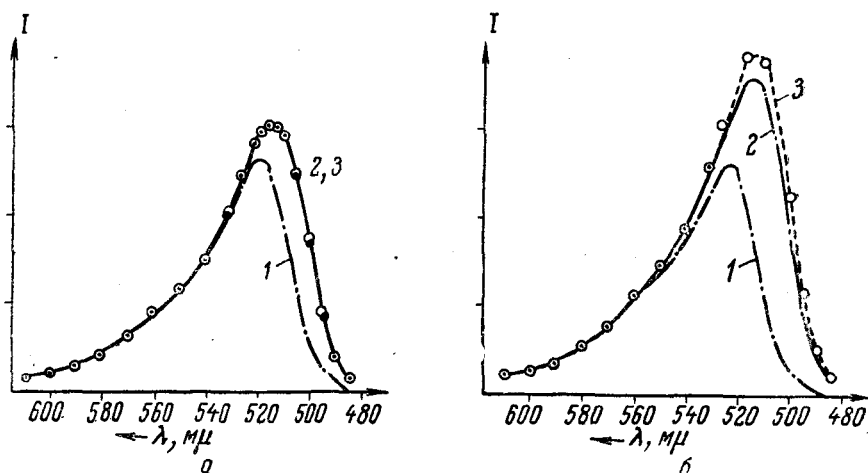


Рис. 203. Влияние вторичного поглощения и вторичной люминесценции на форму спектра люминесценции раствора флуоресцеина: а — толщина слоя 0,1 см; б — толщина слоя 1 см: 1 — непосредственно измеренный спектр; 2 — спектр с поправками на вторичное поглощение; 3 — спектр с поправками на вторичную люминесценцию

у самой его поверхности. В этом случае можно работать с тонкими слоями, ограничиваясь малым количеством анализируемого вещества.

Регистрация люминесценции. Свечение анализируемого объекта равномерно распространяется во все стороны (закон Ломмеля). Для того чтобы максимально использовать излучаемый световой поток и направить его в приемник, применяют конденсорные линзы (4) (см. рис. 202). Если перед приемником находится спектральный прибор (6), максимальное использование потока люминесценции осуществляется при полном заполнении светом его коллиматора, что также достигается при помощи специальных осветительных схем (см. гл. 13, § 65).

Серьезное внимание должно быть также уделено выбору приемников, которые в большинстве случаев не одинаково чувствительны в различных участках спектра. В зависимости от спектрального состава излучения выбирают такой приемник, максимум чувствительности которого был бы близок к области максимума спектра люминесценции. Так, приемники с сурьмяно-цезиевыми фотокатодами целесообразно применять для регистрации зеленой, сине-фиолетовой и ультрафиолетовой люминесценции. Для измерения желтой и красной люминесценции

используют приемники с мультищелочными или кислородно-цезиевыми фотокатодами. Для регистрации длинноволновой красной и инфракрасной люминесценции применяют неселективные приемники — термоэлементы или болометры (подробнее о приемниках света см. гл. 11, § 45).

§ 108. КАЧЕСТВЕННЫЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Задачи люминесцентного анализа крайне разнообразны; еще большим многообразием отличаются исследуемые вещества; поэтому в зависимости от специфических свойств анализируемого объекта применяются различные методы анализа. Однако все разнообразие частных методик можно группировать в относительно небольшое число методов, имеющих более общее значение и используемых в химическом люминесцентном анализе самых разнообразных веществ.

Особенности качественного люминесцентного анализа. Качественный химический люминесцентный анализ позволяет обнаруживать по спектру свечения присутствие определенного вещества или группы веществ в анализируемой пробе, а также следить за ходом химических реакций. Чаще всего при люминесцентном анализе изучают собственное свечение анализируемого вещества. Однако дело осложняется тем, что только небольшое число соединений обладает четкими, имеющими характерную структуру спектрами люминесценции, которые позволяют делать однозначное заключение о присутствии определенного вещества (таковы редкоземельные и ураниловые соединения, порфирины, хлорофилл и некоторые другие); в большинстве же случаев спектры люминесценции имеют вид широких размытых полос, лишенных колебательной структуры. У смесей люминесцентных веществ полосы излучения отдельных компонентов часто накладываются друг на друга. Поэтому люминесцентный анализ не вызывает трудностей лишь тогда, когда в исследуемой смеси имеется только одно вещество, обладающее люминесцентной способностью, или когда компоненты смеси имеют свечения, расположенные в различных областях спектра (например, красное и синее свечения). Однако такие случаи встречаются довольно редко.

Наиболее часто для осуществления анализа производят предварительную подготовку исследуемой смеси, которая заключается в удалении мешающих примесей и выделении одного интересующего компонента. Методы такого разделения могут быть различными; здесь используют разнообразные химические реакции, температурное фракционирование, а также приемы обычной и люминесцентной хроматографии. Последний вид разделения приобретает все большее значение.

Люминесцентная хроматография представляет собой разновидность обычной хроматографической методики разделения смеси веществ на отдельные компоненты, в которой выявление отдельных зон ведется путем наблюдения люминесценции в разделительной колонке. В тех случаях, когда хроматографирование проводят для веществ, не обладающих люминесцентной способностью, применяют люминесцирующие адсорбенты. Тогда на фоне люминесцирующей колонки четко выступают темные полосы, расположенные в местах нахождения зон, содержащих нелюминесцирующие компоненты смеси.

Не меньшее значение имеет люминесцентный метод хроматографирования на бумаге. На бумажную полосу, вблизи ее нижнего края, наносят каплю раствора исследуемой смеси; после просушки ее нижний конец опускают на 6—12 часов в растворитель. При этом начинается восходящий ток жидкости по бумаге; находящиеся в капле компоненты следуют за растворителем. Они продвигаются по бумаге с различной

скоростью, которая, однако, всегда меньше скорости распространения чистого растворителя.

Количественно этот процесс обычно характеризуют величиной:

$$R_f = \frac{a_b}{a_p}. \quad (20.3)$$

где a_b и a_p — расстояния от места нанесения капли исследуемой смеси до фронта продвижения растворенного вещества и растворителя соответственно. Величина $R_f < 1$; при стандартных условиях опыта (одинаковые сорт бумаги, растворитель, температура и т. д.) она остается постоянной для каждого компонента. На хроматограмме получают отдельные пятна, принадлежащие компонентам смеси, которые располагаются на ней в соответствии со значениями их величин R_f . Местонахождение этих пятен устанавливают по их характерной флуоресценции. Таким путем обнаруживают присутствие в пробе сотых долей микрограммов исследуемых веществ. Иногда для тех же целей возбуждают их фосфоресценцию. Для этого хроматограмму несколько секунд охлаждают в жидком азоте и затем подвергают кратковременному возбуждению; возникшее послесвечение позволяет определить зоны распределения веществ. При отсутствии свечения у исследуемых веществ хроматограмму иногда удается обработать специальными растворами, которые делают пятна люминесцирующими.

Специальные приемы качественного люминесцентного анализа.

Помимо предварительного разделения смеси часто прибегают к специальным приемам, учитывающим особенности исследуемого класса веществ. Так, люминесцентный анализ часто проводят при низких температурах, при которых в спектрах многих соединений проявляется колебательная структура, что делает их более характерными. Для канцерогенных высокомолекулярных углеводов анализ проводят в вязких средах (в масле), где также более четко выделяется структура их спектров люминесценции и устраняются некоторые другие мешающие эффекты (§ 112).

Э. В. Шпольским с сотрудниками, а затем и другими авторами было показано, что у многих органических веществ (многоатомных конденсированных углеводов, ароматических альдегидов и кетонов, антрахинонов, фталоцианина и его магнийпроизводных и у некоторых красителей) при замораживании в нейтральных нормальных парафинах (пентане, гептане, гексане и др.), спектры люминесценции расщепляются на группы узких линий, ширина которых варьируется от 2 до 10 см^{-1} . Появление таких характерных линий позволяет быстро и достоверно устанавливать присутствие в пробе весьма малых количеств перечисленных выше веществ.

При анализе многокомпонентных смесей следует иметь в виду, что каждый из компонентов имеет свой спектр поглощения. Поэтому для возбуждения целесообразно применять монохроматические лучи различной длины волны, каждый из которых преимущественно возбуждает какой-нибудь один компонент, что существенно облегчает проведение анализа.

Растворы многих соединений при низких температурах наряду с кратковременным свечением-флуоресценцией обладают длительным послесвечением-фосфоресценцией, существование которой является важным дополнительным аналитическим признаком исследуемого вещества. В случае β -процесса спектры свечения сильно сдвинуты в сторону длинных волн относительно спектров флуоресценции, что часто

облегчает анализ веществ, имеющих ультрафиолетовую и синюю люминесценцию.

При качественном люминесцентном анализе большую помощь оказывают также *поляризационные спектры*, которые тесно связаны с химической структурой исследуемых веществ и в некоторых случаях могут быть более характерными, чем спектры поглощения и люминесценции этих соединений (рис. 204).

При качественном анализе минералов, известняков, глин, керамики, стекла, оптических кристаллов и других веществ часто измеряют их кривые термического высвечивания, у которых величина, расположение и число максимумов оказываются достаточно характерными.

Несмотря на использование описанных выше приемов, часто не остается полной уверенности в правильности полученных результатов. Поэтому после окончания анализа, исследуемый образец для проверки иногда подвергают дополнительным испытаниям, используя, например, характерную зависимость цвета свечения многих веществ от величины рН раствора (рис. 186), а также другие приемы. При этом, разрабатывая методику люминесцентного анализа данного вида соединений, обращают внимание на то, чтобы эти дополнительные опыты и приемы обладали значительной чувствительностью и их осуществление не требовало бы больших затрат времени.

Люминесцентные реакции. В практике химического анализа широко используют аналитические реакции, в ходе которых можно обнаружить определенные вещества по изменению цвета раствора, выпадению в нем осадка или по другим характерным признакам. Частным случаем аналитических реакций являются *люминесцентные реакции*. Такие реакции сопровождаются изменением люминесцентных свойств исследуемого вещества; при их протекании происходит деформация спектра люминесценции исследуемого объекта, наблюдается тушение свечения или, наоборот, его разгорание.

Люминесцентные реакции можно проводить даже с веществами, не обладающими люминесцентной способностью. В этих случаях реакцию осуществляют таким путем, чтобы после ее завершения исследуемое вещество образовало соединение, обладающее люминесцентными свойствами. Например, большинство катионов неорганических солей в растворе не обнаруживает свечения. Добавление к ним некоторых органических веществ приводит к образованию новых соединений, дающих яркое и характерное свечение, по которому легко установить присутствие искомых катионов.

Так, цинк и салициловая кислота образуют в растворе интенсивно люминесцирующую комплексную соль. Другим примером может служить обнаружение присутствия озона в газовой смеси. Для этого последнюю пропускают через раствор нелюминесцирующего вещества дигидроакридина, которое под влиянием озона окисляется и переходит в ярко люминесцирующее соединение акридин, свечение которого и позволяет установить наличие озона в исследуемой смеси.

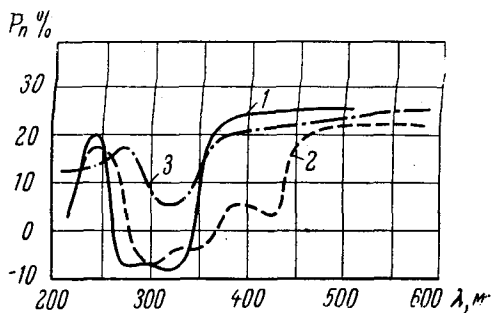


Рис. 204. Поляризационные спектры глицириновых растворов красителей: 1 — флуоресцен; 2 — родамин S; 3 — акридиновый оранжевый; по оси абсцисс отложены длины волн возбуждающего света

Люминесцентные реакции обладают большой чувствительностью, значительно превышающей чувствительность обычных аналитических реакций. Это позволяет с их помощью обнаруживать ничтожные количества анализируемого вещества. В большинстве случаев люминесцентные реакции протекают достаточно быстро и позволяют сразу получать необходимый результат. Однако разработка методики их проведения является длительным и трудоемким процессом. Это вызвано тем, что ход и характер люминесцентной реакции во многом определяются условиями ее проведения — величиной pH раствора, концентрацией реактива, природой растворителя, наличием посторонних примесей, температурой и т. д. При разработке метода анализа влияние всех этих факторов должно быть тщательно изучено, и условия проведения анализа должны быть строго стандартизованы.

§ 109. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Количественный люминесцентный анализ позволяет определять концентрацию исследуемого вещества в пробе путем измерения яркости его свечения или обнаруживать окончание реакции по исчезновению люминесценции. Следует отметить, что различие качественного люминесцентного анализа от анализа количественного состоит главным образом в том, что эффекты, выявляемые при помощи качественного анализа, при количественном анализе измеряются и обрабатываются с введением всех необходимых поправок.

Количественный люминесцентный анализ по яркости свечения. Все методы анализа этого типа основаны на существовании определенной зависимости между яркостью свечения и концентрацией вещества в пробе. Анализ стремятся вести в условиях, обеспечивающих прямую пропорциональность между обеими величинами. В этом случае искомую концентрацию исследуемого вещества определяют простым сравнением интенсивности свечения анализируемого и эталонного образца. При значительных концентрациях, превышающих $10^{-4}—10^{-5}$ моль/л, пропорциональность обычно нарушается вследствие развития концентрационного тушения.

В общем случае количественный люминесцентный анализ сводится к приготовлению серии эталонных образцов, содержащих известные концентрации исследуемого вещества, и измерению интенсивности их свечения. По полученным данным строят аналитическую кривую зависимости интенсивности люминесценции от концентрации. Измеряя интенсивность свечения анализируемого образца, по аналитической кривой можно установить концентрацию вещества в пробе.

При количественном люминесцентном анализе чаще всего используют собственное свечение исследуемого вещества. При работе с нелюминесцирующими объектами прибегают к помощи люминесцентных реакций и по интенсивности свечения их конечного продукта определяют его концентрацию. Затем, пользуясь хорошо разработанными в аналитической химии методами пересчета, устанавливают концентрацию исходного продукта этой реакции.

Так, например, для определения количества кислорода в инертных газах последние пропускаются через раствор бесцветного лейкооснования* красителя флуоресцеина, которое, окисляясь, переходит во флуоресцеин, обладающий в растворе интенсивной зеленой люминесценцией. Сравнивая интенсивность возникшего свечения с интенсив-

* Лейкооснованиями называют продукты восстановления некоторых красителей, которые, как правило, бывают бесцветными.

ностью люминесценции раствора, определяют концентрацию флуоресцеина, образовавшегося в ходе реакции. Простые расчеты позволяют определить количество кислорода, прошедшего через раствор и окислившего необходимое количество лейкооснования.

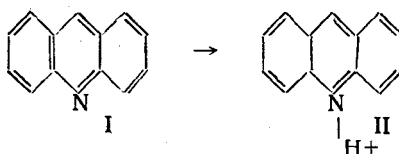
Успешное проведение анализа часто осложняется тем, что интенсивность свечения исследуемого вещества может определяться не только его концентрацией, но и рядом других факторов. Так, например, на интенсивность свечения раствора большое влияние оказывают различные процессы тушения, поглощение части возбуждающего света посторонними примесями, вторичное поглощение люминесценции и т. д. Поэтому при разработке методик анализа различных классов соединений необходимо тщательно изучить природу процессов, которые могут происходить в растворах этих веществ.

При проведении анализа следует прежде всего соблюдать все правила, касающиеся возбуждения и регистрации свечения, о которых было сказано в § 107. Для получения надежных результатов очень существенно, чтобы эталонный и исследуемый образцы находились во время анализа в совершенно одинаковых условиях (возбуждались одним источником, имели строго фиксированное расположение в установке, помещались в кюветы одинаковой толщины при неполном поглощении возбуждающего света и т. д.). Кроме того, необходимо, чтобы спектральный состав излучения обоих образцов был одинаковым. Для этого в качестве эталонов используют стандартные растворы вещества, концентрацию которого определяют в исследуемой пробе. В тех случаях, когда приготовление таких растворов оказывается невозможным (нестойкость растворов и т. д.), вместо них используют эталоны из других веществ, обладающих свечением, близким по спектральному составу с исследуемым образцом. Предварительно их градуируют по растворам анализируемого вещества, концентрация которых известна. В отдельных случаях в качестве эталонов используют некоторые сорта люминесцирующих стекол (ураниловые и др.), которые не подвержены фотохимическим превращениям и дают постоянное во времени свечение.

Результаты анализа могут быть значительно искажены присутствием в образце посторонних тушащих примесей. Для того чтобы избежать их влияния, готовят разведенные растворы ($C \sim 10^{-5}$ моль/л), в которых концентрация примеси может стать столь незначительной, что перестанет оказывать заметное влияние на свечение. Если же этот способ оказывается недостаточным, составляют эталонные образцы, используя те же многокомпонентные растворители, которые содержатся в анализируемой пробе. В тех случаях, когда состав анализируемого раствора и концентрация посторонних примесей неизвестны, к исследуемому раствору добавляют определенное количество исследуемого вещества. Сравнение интенсивностей свечения полученной смеси и чистого раствора позволяет оценить величину тушения посторонними примесями.

При анализе веществ, обладающих основными или кислотными свойствами, большое влияние на спектральный состав и интенсивность свечения оказывает величина pH. Величина pH определяет состояние молекул исследуемого вещества в растворе, которые могут присутствовать в нем либо в неионизованном виде, либо в виде ионов, имеющих различный электрический заряд. При этом интенсивность свечения каждого из этих типов молекул может быть весьма различной.

Так, молекулы слабого основания акридина в щелочной среде (pH ~ 10) находятся в неионизованном состоянии (I). С уменьшением величины pH они постепенно переходят в ионизованное состояние, образуя молекулы акридиния (II). В пятикратной HCl процесс полностью завершается:



В результате спектральный состав свечения значительно меняется; из лилового-синего ($\lambda_{\text{макс}} = 425 \text{ м}\mu$) у щелочного раствора, в кислой среде оно превращается в зеленое ($\lambda_{\text{макс}} = 475 \text{ м}\mu$). При этом интенсивность свечения уменьшается более чем в два раза. Поэтому часто приходится работать с буферными растворами* или пользоваться тем, что начиная с определенной величины pH раствора, молекулы таких соединений перестают реагировать на изменение концентрации водородных ионов. Так, спектры люминесценции спиртовых растворов 9-аминоакридина перестают заметно изменяться при увеличении pH выше значения $\text{pH} \sim 11$. Такие вещества анализируют в растворах с pH, лежащей за границей этого предела.

Выше были указаны лишь основные факторы, влияющие на точность количественного люминесцентного анализа. Вместе с тем исследуемые вещества могут иметь свои специфические особенности, которые необходимо учитывать при разработке методики их анализа.

Количественный люминесцентный анализ завершения химических реакций. К этому типу анализа относится *метод люминесцентного титрования*. Он состоит в постепенном добавлении из бюретки небольших количеств вещества-реагента к исследуемому люминесцирующему раствору. Реагент подбирают так, чтобы, вступая в реакцию с веществом, он образовывал соединение, не обладающее люминесцентными свойствами. Его добавляют до тех пор, пока свечение раствора полностью не прекратится. Зная количество реагента, полностью переводящего исследуемое вещество в нелюминесцирующее соединение, пересчетом определяют его содержание в исходном растворе. Этот метод представляет разновидность обычных методов химического титрования. Различие заключается лишь в том, что при люминесцентном титровании об окончании процесса судят не по изменению цвета раствора или его помутнению, а по исчезновению его свечения. Основное преимущество люминесцентного метода заключается в его высокой чувствительности, что позволяет применять его при анализе сильно разведенных растворов.

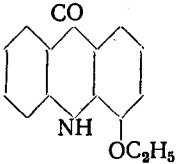
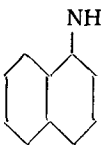
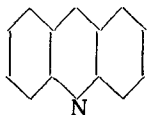
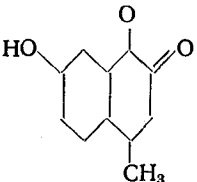
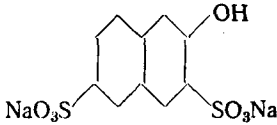
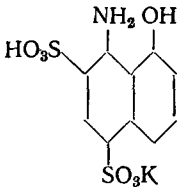
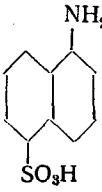
В тех случаях, когда процесс тушения свечения посторонними примесями хорошо изучен, его также можно использовать для целей количественного анализа. При таком методе о концентрации раствора судят по величине тушения свечения, которое наступает при добавлении к анализируемому раствору определенного количества специально выбранного тушителя.

Особенности люминесцентных свойств ряда органических веществ, обладающих кислотными или основными свойствами, позволили широко внедрить в практику химических работ *люминесцентные индикаторы*. Их назначение, подобно индикаторам обычного типа, указывать наступление конца химической реакции или определять концентрацию водородных ионов (величину pH) в растворе (табл. 38). Отличие люминесцентных индикаторов от индикаторов обычного типа заключается в том, что при окончании определенного процесса происходит изменение не их окраски, а спектрального состава или интенсивности излучаемой ими люминесценции (рис. 186).

* Буферным раствором называют раствор соли, соли и кислоты или соли и щелочи, обладающий способностью почти не менять величину pH при изменении концентрации или добавлении кислот или щелочей в количестве, не превышающем некоторого предела.

Таблица 38

Кислотно-основные индикаторы

Название индикатора	Структурная формула	Интервал pH перехода флуоресценции	Изменение цвета флуоресценции
4-Оксиакридон		1,3—3,2	зеленый—синий
α -Нафтиламин		3,4—4,8	отсутствует—синий
Акридин		4,8—6,6	зеленый—фиолетовый
β -Метилумбелиферон		5,8—7,5	отсутствует—синий
P-соль		8,0—10,5	зеленый—синий
Чикаго-СС-кислота		10,0—12,0	фиолетовый—зеленый
1,5-Нафтиламина-сульфо-кислота		12,0—13,0	синий—зеленый

Люминесцентные индикаторы позволяют получать отчетливый эффект даже при очень незначительной концентрации их в растворе. Они незаменимы при анализе темно окрашенных или мутных сред (вин, масел, растворов солей некоторых цветных металлов и т. д.), в которых применение обычных индикаторов встречает серьезные затруднения, так как не удастся проследить за изменением их окраски. В настоящее время известны около 200 кислотно-основных люминесцентных индикаторов, которые охватывают весь возможный интервал изменений величины рН раствора. Это производные бензола, нафталина, кумарина, флуоресцеина, акридина и других соединений. Большинство индикаторов обладает сине-зеленым свечением. В табл. 38 приводятся некоторые наиболее удобные для использования кислотно-основные индикаторы.

Значительно меньше известно индикаторов, обладающих желто-красной люминесценцией. Здесь можно упомянуть диметилнафтейродин (рН = 3—3,6), нейтральный красный (рН = 5—7,4), 3,6-диоксифталиимид (рН = 6—8) и акридиновый оранжевый (рН = 8,4—9,2).

Работа с люминесцентными индикаторами может существенно осложниться при наложении спектра поглощения анализируемой пробы на спектр люминесценции индикатора, что приводит к частичному или полному поглощению свечения индикатора. Чтобы избежать этого, на каждый интервал величин рН подбирают два индикатора с различным цветом люминесценции. Поочередное их использование позволяет получить правильный результат анализа.

В более редких случаях используют *хемилюминесцентные индикаторы* (люминол, люцигенин, лифин, силоксен), действие которых основано на возникновении хемилюминесцентного свечения при изменении величины рН раствора, а также при появлении в нем какого-либо окислителя. Основное их преимущество перед люминесцентными индикаторами заключается в том, что при работе с ними нет необходимости освещать исследуемый раствор ультрафиолетовыми лучами. Для получения надежных результатов важно, чтобы анализ проводился при определенной температуре, которая оказывает большое влияние на ход хемилюминесцентной реакции.

§ 110. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Помимо качественного и количественного анализов состава вещества люминесцентные методы позволяют решать многие важные вопросы, связанные с анализом строения сложных молекул и кристаллов. Особенно перспективны в этом отношении поляризационные методы. С их помощью удается определять взаимное расположение поглощающих и излучающих осцилляторов в молекулах и ориентацию излучающих осцилляторов относительно молекулярных осей, устанавливать связь между симметрией молекул и поляризацией, определять мультипольность элементарных излучателей молекул, а также измерять объемы исследуемых молекул и величины длительности их свечения.

Определение взаимного расположения поглощающих и излучающих осцилляторов. Поведение реальных молекул может быть аппроксимировано рассмотрением действия различных видов элементарных излучателей. В большинстве случаев молекулы могут быть уподоблены линейным осцилляторам (диполям). В. Л. Левшиным и Ф. Перреном было установлено, что степень поляризации люминесценции следующим образом зависит от угла α между осциллятором излучения и поглощения:

$$P = \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{\cos^2 \alpha + 3}. \quad (20.4)$$

Оказалось, что степень поляризации зависит от длины волны возбуждающего света. Эта зависимость была подробно изучена С. И. Вавиловым, который и назвал ее поляризационным спектром. Он показал, что при уменьшении $\lambda_{\text{возб}}$ степень поляризации резко падает, нередко меняя при этом свой знак; затем она вновь возрастает и иногда достигает второго максимума. П. П. Феофилов установил, что между поляризационными спектрами и спектрами поглощения имеется соответствие (рис. 205). В пределах одной полосы поглощения степень поляризации изменяется мало. Это означает, что каждому электронному переходу соответствует свой осциллятор поглощения. Так как отдельные полосы поглощения накладываются друг на друга, то переход от одного значения поляризации к другому происходит непрерывно. Измеряя сте-

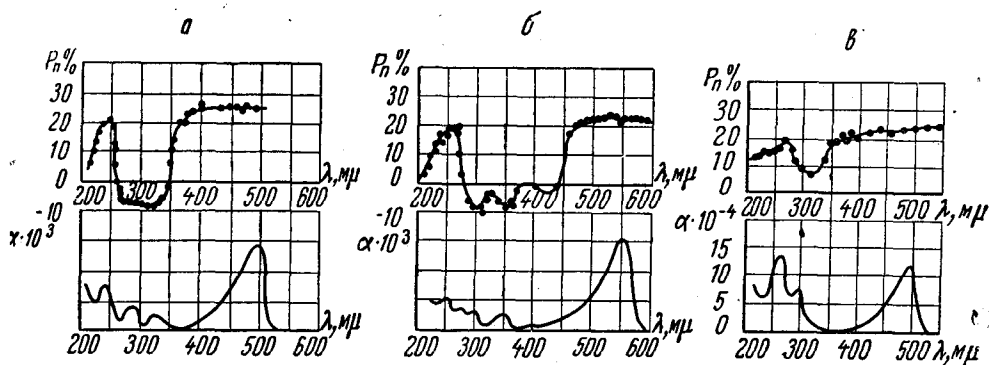


Рис. 205. Поляризационные спектры (сверху) и спектры поглощения (снизу) растворов красителей: а — флуоресceин; б — родамин В экстра; в — акридиновый оранжевый

пень поляризации люминесценции при ее возбуждении в различных полосах поглощения, по формуле (20.4) можно установить относительное расположение осцилляторов поглощения и излучения в исследуемых молекулах. Поляризационные спектры были использованы при изучении структуры многих органических соединений (нафталина, антрацена и его производных, полиенов, порфиринов, хлорофилла и др.).

Другим важным вопросом, который пока еще решен лишь для очень немногих соединений, является установление ориентации поглощающих осцилляторов относительно молекулярных осей.

В случае молекулярных монокристаллов поляризация люминесценции определяется ориентацией осциллятора излучения относительно осей молекулы и ориентацией самой молекулы в решетке кристалла. Если один из этих факторов известен, то по поляризации свечения можно определить другой. Так, с помощью рентгеноструктурного анализа была определена ориентация молекул в решетке монокристаллов нафталина, антрацена, стильбена и других соединений. Измерение поляризации люминесценции этих кристаллов позволило определить у них ориентацию излучающего осциллятора относительно молекулярных осей. С другой стороны, сопоставляя поляризационные и абсорбционные спектры растворов, удается установить ориентацию осцилляторов поглощения и излучения относительно осей молекулы. Тогда, измеряя поляризационные диаграммы (см. ниже), можно определить ориентацию молекул в кристаллической решетке. Так, Н. Д. Жевандров этим методом определил ориентацию молекул антрацена в решетке его монокристаллов.

Влияние симметрии молекул на величину предельной поляризации люминесценции. В тех случаях, когда вязкость раствора очень велика и все внешние деполяризующие факторы устранены, поляризация свечения P_0 получается наибольшей и ее называют *предельной поляризацией*. Оказалось, что величина предельной поляризации P_0 определяется симметрией молекулы; чем большей симметрией обладает молекула, тем меньшее значение для нее имеет P_0 . Так, для плоских молекул, имеющих ось симметрии n -го порядка, перпендикулярную к ее плоскости,

$$P_0 = \begin{cases} 1/2 & \text{при } n \leq 2 \\ 1/7 & \text{при } n > 2 \end{cases} \quad (20.5)$$

Таким образом, если плоская молекула имеет ось симметрии третьего порядка или выше, то для нее $P_0 \leq 0,14$. Для несимметричных молекул и молекул, имеющих ось симметрии второго порядка, $P_0 \leq 0,5$. Так например, молекулы бензола имеют ось симметрии шестого порядка и для них $P_0 \cong 0,08$; молекулы 3,6-диаминоакридина имеют ось симметрии второго порядка и для их растворов $P_0 = 0,40$.

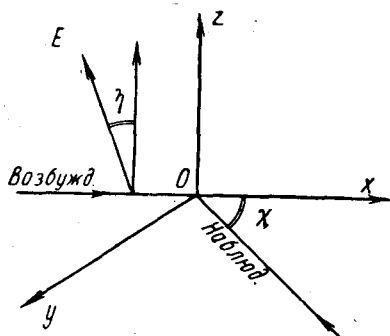


Рис. 206. Схема наблюдения поляризационных диаграмм фотолюминесценции

Поляризационные диаграммы. Элементарные излучатели поглощения и излучения не всегда можно уподоблять линейным электрическим диполям. В некоторых случаях они обладают свойствами электрического квадрупольного или магнитного диполя. С. И. Вавилов предложил определять мультипольность элементарных излучателей при помощи *поляризационных диаграмм*, представляющих зависимость поляризации люминесценции от направления наблюдения и положения электрического вектора возбуждающего света.

На рис. 206 приведена схема наблюдения поляризационных диаграмм. Угол η характеризует наклон колебаний электрического вектора к вертикальной оси: угол χ характеризует направление наблюдения относительно направления распространения лучей возбуждающего света. Измеряя степень поляризации при различных углах η и χ , получают поляризационные диаграммы. На рис. 207 приведены поляризационные диаграммы $P = f(\chi)$ ($\eta = 0$ и $\frac{\pi}{2}$) $P = f(\eta)$ ($\chi = 0$ и $\frac{\pi}{2}$), рассчитанные С. И. Вавиловым для различных комбинаций элементарных излучателей, уподобляемых электрическим диполям и квадрупольным. Из рисунка видно, что поляризационные диаграммы очень специфичны и могут быть использованы для определения природы элементарных излучателей поглощения и излучения.

Метод поляризационных диаграмм может быть использован при решении вопроса о мультипольности элементарных излучателей не только в молекулах, но и в кристаллах. Так, например, при возбуждении свечения кубических кристаллов флюорита (CaF_2) в области первой полосы поглощения процессы поглощения и излучения могут быть описаны электрическими линейными диполями. В других случаях природа элементарных излучателей может быть более сложной.

Определение молекулярных объемов и τ . Поляризационные измерения позволяют определять объемы исследуемых молекул. Расчет производится по формуле, установленной В. Л. Левшиным и Ф. Перреном

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{TR\tau}{V\eta}, \quad (20.6)$$

где P — степень поляризации в данных условиях опыта; P_0 — предельная поляризация; T — температура; η — вязкость раствора; R — газовая постоянная; V — объем грамм-молекулы; τ — средняя длительность воз-

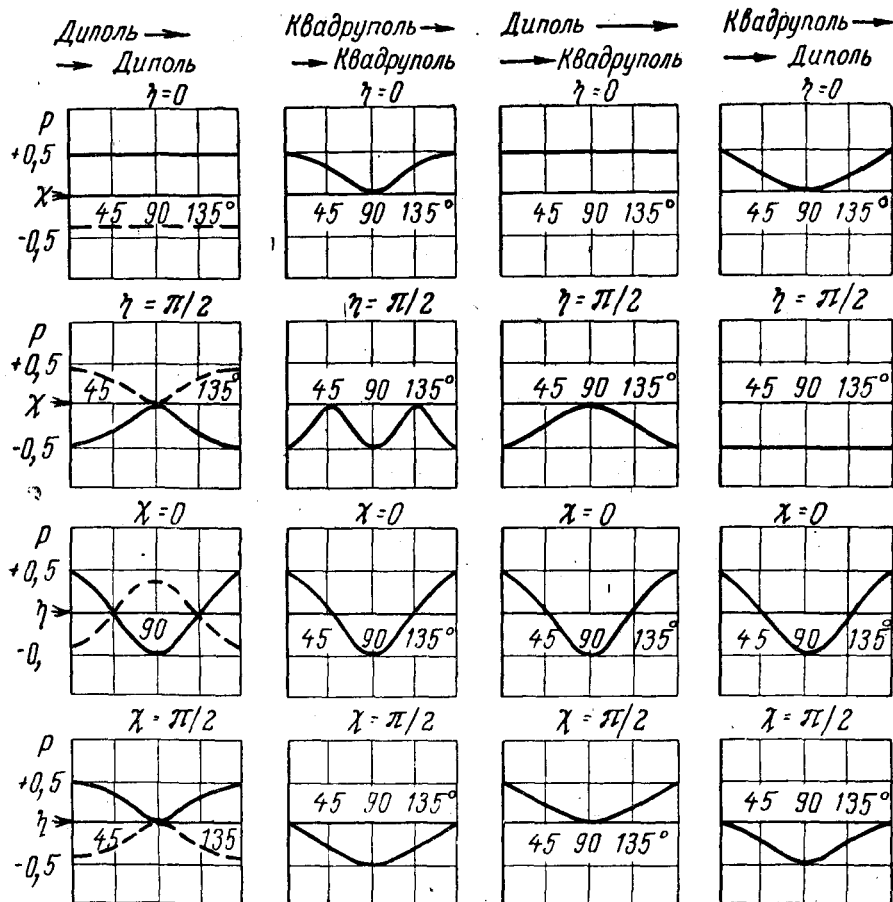


Рис. 207. Поляризационные диаграммы различных и различно ориентированных элементарных электрических излучателей. Сплошные кривые — оси поглощающих и излучающих осцилляторов параллельны; пунктирные — оси перпендикулярны

бужденного состояния молекул. Откладывая по оси ординат $1/P$, а по оси абсцисс T/η , получают прямую (рис. 208). Отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, определяет величину $1/P_0$, а тангенс угла ее наклона к оси абсцисс

$$\operatorname{tg} \varphi = \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{R\tau}{V} \quad (20.7)$$

при независимом измерении τ позволяет установить объем молекул V . Таким путем были определены молекулярные объемы и сольватные оболочки многих фталимидов, антраценов и акридинов.

С другой стороны, из независимых измерений P и V (величина V может быть получена из опытов с диффузией) можно определить величину τ . Этим способом А. Н. Севченко были получены значения τ для растворов ряда красителей. Указанный метод позволяет обходиться при измерении τ без труднодоступных флуорометров и обычно дает хорошие результаты.

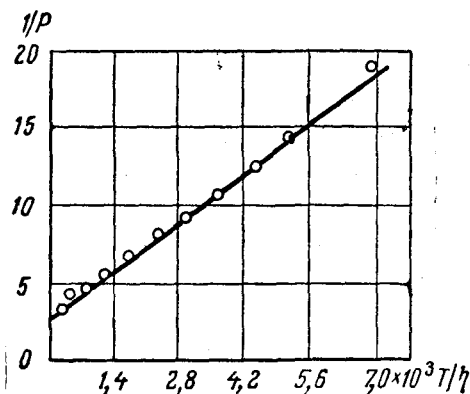


Рис. 208. Деполяризация люминесценции флуоресценции в глицерине при нагревании

§ 111. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Число чистых неорганических соединений, обладающих люминесцентной способностью, довольно ограничено. Некоторые из них люминесцируют лишь в кристаллическом состоянии, другие обладают свечением и в растворах. К таким соединениям относятся соли редкоземельных элементов (р. з. э.), ураниловые соли (включающие ураниловую группу UO_2), некоторые комплексные соли тяжелых металлов (Tl, Sn, Pb), платиносинеродистые

соли (с группой $Pt(CN)_4$), вольфраматы и молибдаты (XWO_4 и XM_6O_4 , где катионами X служат щелочноземельные металлы), алюминаты (Al_2O_3), хроматы (Cr_2O_3) и ряд драгоценных камней.

Большую же часть люминесцирующих неорганических соединений составляют кристаллофосфоры, необходимым элементом которых являются примеси-активаторы, которые деформируют кристаллическую решетку основного вещества, образуя центры свечения. В некоторых случаях дефекты решетки, вызывающие свечение, возникают в процессе приготовления фосфоров без специального введения примесей. Из-за сложности процессов свечения у кристаллофосфоров и их зависимости от многих трудно учитываемых факторов химический люминесцентный анализ таких соединений имеет ограниченное распространение. Наиболее часто его используют при работе с минералами, являющимися кристаллофосфорами природного происхождения.

С практической точки зрения из чистых люминесцирующих неорганических веществ наиболее важными являются редкоземельные и ураниловые соединения. Их растворы обладают характерным свечением, которое хорошо изучено; для них разработаны методы качественного и количественного люминесцентного анализа.

Люминесцентный анализ редкоземельных соединений

Особенности редкоземельных элементов. Р.з.э. (атомные номера от 57 до 71) занимают особое положение в периодической системе Менделеева. При увеличении атомного номера происходит заполнение внутренней электронной оболочки $4f$ (от нуля у лантана до 14 у иттербия). Внешняя же электронная оболочка у всех р.з.э. сохраняет одинаковое строение; это обуславливает очень большое сходство их химических свойств. Однако оптические характеристики р.з.э. существенно различаются между собой. Это объясняется тем, что спектры поглощения и люминесценции связаны с переходами между термами $4f$ оболочки.

По характеру спектров люминесценции р.з.э. можно разбить на две группы. Первую группу, или *группу гадолиния*, составляют самарий (Sm), европий (Eu), гадолиний (Gd), тербий (Tb) и диспрозий (Dy), которые занимают центральное место среди р.з.э. Их растворы обладают очень характерными узкими полосами люминесценции, которые при низких температурах разрешаются на отдельные линии. Вторую группу — *группу церия* составляют церий (Ce), празеодим (Pr), неодим (Nd), иттербий (Yb), которые занимают крайние положения среди р.з.э. Их растворы обладают широкими диффузными полосами люминесценции.

Вместе с тем некоторые р.з.э. не обладают люминесцентной способностью (гольмий Ho, лютеций Lu), свечение других можно наблюдать только при создании специальных условий. Так, свечение Yb возникает лишь при температуре жидкого воздуха; люминесценция тулия (Tm) возбуждается только при помещении его в твердый раствор фосфорнокислого натрия или при использовании его в качестве активатора в фосфорах ($\text{ZnS} \cdot \text{Tm}$ -фосфоры).

Особенности спектров люминесценции и поглощения р. з. э. Большая индивидуальность спектров люминесценции р.з.э. очень удобна для аналитических целей. Однако люминесцентный анализ сильно осложняется тем, что спектры люминесценции р.з.э. (соотношение интенсивностей отдельных линий) сильно зависят от концентрации исследуемого элемента, присутствия других р.з.э. и температуры. Положение полос также изменяется в зависимости от природы основного вещества, в котором находится анализируемое соединение: от взаимного расстояния анионов и катионов в кристалле и от величины постоянной кристаллической решетки основного вещества. Кроме того, спектры люминесценции р.з.э. очень чувствительны к влиянию различных посторонних примесей. Так, наличие в растворе даже следов азотной кислоты оказывается достаточным, чтобы полностью потушить люминесценцию ионов Tb. С другой стороны, Eu люминесцирует в водном растворе только в присутствии следов ионов SO_4^{2-} .

В группе гадолиния наиболее интенсивное свечение в водных растворах обнаруживают Tb и сам Gd. Последний обладает лишь одной узкой ультрафиолетовой полосой люминесценции, расположенной в области 311 мμ. Спектр люминесценции Tb более богат: он состоит из семи узких полос, расположенных преимущественно в длинноволновой части видимого спектра. Их полуширина составляет 2—5 мμ. Свечение растворов Eu, Sm и Dy отличается малой интенсивностью, что сильно снижает чувствительность их анализа по спектрам люминесценции. Так, если Tb обнаруживается в растворе при концентрации $\sim 10^{-3}$ г/мл, то для Eu концентрация $\sim 10^{-4}$ г/мл уже является предельной. Однако Eu и Sm являются прекрасными активаторами кристаллофосфоров, находясь в которых в количестве 10^{-7} г/г они обеспечивают возникновение яркого и весьма характерного свечения.

Во второй группе наиболее интенсивное свечение присуще Ce. Его спектр имеет вид широкой полосы, которая охватывает всю ближнюю ультрафиолетовую область от 313 до 407 мμ. Большая интенсивность свечения водных растворов Ce^{+++} позволяет уверенно обнаруживать его присутствие с концентрацией $\sim 10^{-8}$ г/мл.

Все р.з.э. обладают сплошной полосой поглощения, расположенной в далекой ультрафиолетовой части спектра. Поэтому для их возбуждения чаще всего применяют электрическую дугу или электрическую искру, которые имеют интенсивное излучение в этой спектральной области. Иногда возбуждение р.з.э. осуществляют катодными лучами. Так,

этот метод был использован индийскими исследователями для обнаружения следов р.з.э. в флюоритах, кальцитах, известняках и в золе ископаемых углей Индии.

Из сказанного следует, что люминесцентный анализ р.з.э. представляет собой трудную задачу. Некоторые элементы из-за отсутствия свечения вообще не поддаются анализу, другие требуют разработки специальных методик. В настоящее время в основном получили распространение методы качественного, а иногда полуколичественного люминесцентного анализа р.з.э.

Метод перлов. Одним из удобных приемов качественного анализа р.з.э. является *метод перлов*. В этом случае р.з.э. помещают в перлы буры или фосфорной кислоты. В таких средах соли многих р.з.э. (Sm, Dy и др.) обладают очень интенсивным свечением, спектр которого состоит из ряда характерных полос. Соли Ce имеют сплошной спектр, максимум которого расположен около 450 мμ. Для определения малых количеств Eu готовят перлы, которые получают сплавлением основного вещества (хлорида натрия или хлорида стронция) с исследуемой пробой. Перлы, полученные на основе хлорида натрия, обладают ярким фиолетово-синим свечением, перлы из хлорида стронция — фиолетовым свечением. Изготовив серию стандартных перлов, содержащих известные концентрации Eu, можно приблизительно определить его количественное содержание в анализируемом перле. Известны и другие приемы, позволяющие быстро определять приближенное количество Eu в окисях р.з.э. Чувствительность этого метода составляет ~0,005%; а его точность ±10—20%.

Чувствительность перлового метода в некоторых случаях недостаточно велика; с его помощью удастся обнаружить присутствие Ce с концентрацией ~10⁻⁴ г/г, а Sm с концентрацией ~10⁻³ г/г. Кроме того, из-за отсутствия свечения перловый анализ La, Pr, Nd, Eг вообще неосуществим.

Введение р.з.э. в вольфраматы и молибдаты. Более чувствительным является метод, при котором р.з.э. сплавляют с вольфраматами кальция (CaWO₄) или молибдатами кальция (CaMoO₄). В таком твердом растворе р.з.э. также обладают характерными линейчатыми или полосатыми спектрами, которые мало зависят от концентрации вещества, посторонних примесей и присутствия других р.з.э. Сам CaWO₄ обладает сильной глубокой люминесценцией, которая создает мешающий фон при наблюдении свечения редких земель; его уменьшают нагреванием образца до температуры ~100°, при которой температурное тушение редких земель еще не получает заметного развития.

В этом методе возбуждение осуществляется ртутной разрядной трубкой низкого давления. Исследуемое вещество наносят на внутреннюю полость трубки, которая помещается в цилиндрической печи, служащей для подавления свечения CaWO₄. Печь имеет окно, через которое ведется наблюдение люминесценции. Изучение свечения в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной частях спектра позволяет анализировать многие р.з.э., а также их смеси. Так, например, описанный метод позволяет обнаруживать ~10⁻⁷ г Sm в 1 г CaWO₄. Однако некоторые р.з.э. (La, Ce) таким путем выявлять не удастся.

Метод добавок. Для фосфоров на основе CaS, SrS, а также на основе ZnS р.з.э. могут служить активаторами и определять характер их свечения. Это позволяет обнаруживать присутствие малых количеств р.з.э. в пробе. Так, для решения ряда практических задач важно получать торий и его соединения с предельно малым содержанием примесей р.з.э. (не более 10⁻⁵—10⁻⁴%). Такие малые примеси

р.з.э. можно определить лишь с помощью люминесцентного анализа, используя метод добавок. Сущность этого метода состоит в следующем. Приготавливают серию кристаллофосфоров, в качестве основания которых используют анализируемый торий, который переводят в серно-кислый торий, или окись тория. Активаторы р.з.э. (Gd, Sm, Eu) вводятся в виде добавок различной концентрации. При этом установлено, что в широком интервале концентраций существует пропорциональная зависимость между яркостью свечения кристаллофосфора и концентрацией р.з.э., находящегося в нем в виде естественной примеси или введенной добавки. Тогда

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{C_x}{C_x + C_d}, \quad (20.8)$$

где I_1 и I_2 — яркости свечения фосфоров без добавки и с добавкой концентрации C_d соответственно; C_x — искомая концентрация р.з.э. В общем случае для любого значения C_d :

$$I = A(C_x + C_d), \quad (20.9)$$

где A — интенсивность свечения фосфора при концентрации р.з.э., равной 1. Откладывая по оси ординат значения I , а по оси абсцисс C_d , для серии фосфоров получают прямую, наклон которой позволяет установить величину A , а отрезок на оси абсцисс между точкой ее пересечения и началом координат определяет величину C_x (рис. 209). При этом добавки C_d должны быть соизмеримы с C_x (отличаться от нее в несколько раз). Поэтому сначала по относительной интенсивности свечения трех фосфоров, с сильно отличающимися концентрациями исследуемого р.з.э., оценивают порядок C_x в неактивированном фосфоре. Затем готовят серию фосфоров с различными величинами C_d и по интенсивности их свечения определяют C_x . Возбуждение свечения фосфоров производят электрической искрой, используя фосфороскопическую установку. Установлено, что для ториевых фосфоров, активированных Gd, Sm и Eu, посторонние загрязнения Sm, Eu, Dy, Fe, Mo, Cu, а также их комбинации, присутствующие в количествах $\sim 10^{-5} - 10^{-3} \text{ г/г}$, практически не влияют на точность анализа, заметно снижая при этом его чувствительность (рис. 209). Метод добавок применяется и при количественном определении Gd в металлическом Be.

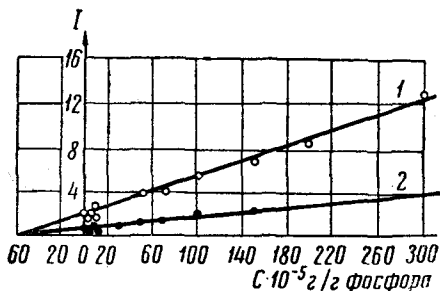


Рис. 209. Количественное определение самария в тории; металлический торий: 1 — чистый, 2 — искусственно загрязненный р.з.э.

Известны и другие, более частные методики определения некоторых р.з.э. Так, например, существует чувствительный метод определения р.з.э. в окиси кальция, которую вносят в бесцветное пламя водорода. Даже при ничтожных концентрациях р.з.э. медленные электроны, присутствующие в пламени, возбуждают его заметное свечение.

Люминесцентный анализ ураниловых соединений

Из соединений урана значительной люминесцентной способностью обладают ураниловые соли, включающие группу уранила UO_2 . Их спектры люминесценции очень характерны и состоят из ряда полос, распо-

ложенных на приблизительно одинаковом расстоянии друг от друга. Молекулы ураниловых соединений обычно содержат большое количество кристаллизационной воды, которая оказывает существенное влияние на их спектры люминесценции.

Характер спектров также сильно зависит от состава исследуемой соли и ее кристаллической структуры. Свечение растворов ураниловых солей значительно слабее и их спектры более размыты.

Стекла, окрашенные солями урана, ярко люминесцируют. Интенсивность свечения ураниловых соединений заметно возрастает при их

охлаждении до температуры жидкого азота. На рис. 210 приведены спектры люминесценции сернокислого уранила $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в кристаллическом состоянии и в растворе серной кислоты при комнатной температуре.

Качественный люминесцентный анализ ураниловых соединений не представляет затруднений, так как они обладают интенсивным и характерным свечением. Точное измерение длин волн полос спектра люминесценции позволяет установить природу исследуемой соли.

В количественном люминесцентном анализе для определения малых концентраций соединений урана наибольшее распространение получил метод перлов. Интенсивность люминесценции ураниловых соединений, включенных при сплавлении в перлы буры, NaF или KF в широком концентрационном интервале (до $1 \cdot 10^{-6}$ г/г NaF), изменяется пропорционально их концентрации.

Количественное определение содержания урана состоит в сравнении интенсивности свечения анализируемого перла с интенсивностью люминесценции стандартных перлов, концентрация урана в которых известна.

При возбуждении ртутной линией $\lambda = 365$ мμ перлы на основе NaF имеют желто-зеленую люминесценцию ($\lambda_{\text{макс}} = 555$ мμ). Свечение подобного спектрального состава может возникнуть и у ниобия, но оно возбуждается более коротковолновой радиацией, например резонансной линией ртути с $\lambda = 253,7$ мμ. В перлах, приготовленных на основе KF , свечения ниобия не возникает. Однако интенсивность люминесценции урановых соединений в них гораздо меньше, чем в перлах с NaF .

В некоторых случаях для приготовления перлов применяют более сложную смесь, состоящую из NaF , Na_2CO_3 и K_2CO_3 , которые берутся в определенных пропорциях. Это позволяет снизить температуру приготовления перлов с 1100 до 650°C.

Для увеличения точности анализа важно стандартизировать методику приготовления перлов: получать перлы одинаковой величины, проводить их спекание в течение определенного времени, а также учитывать уменьшение интенсивности свечения перлов, которое всегда наблюдается первые 12 часов после их приготовления.

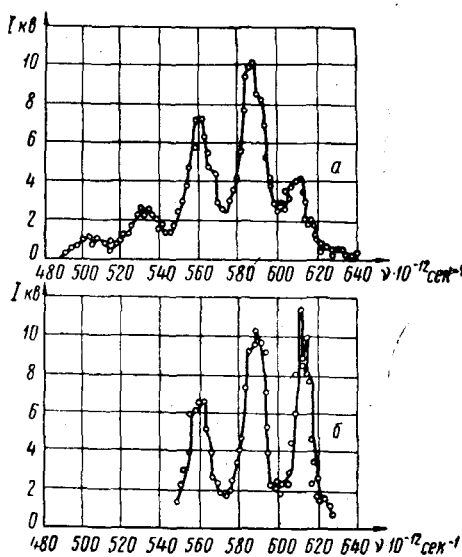


Рис. 210. Спектры люминесценции сернокислого уранила: а — кристаллический $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; б — раствор $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в серной кислоте

Интенсивность свечения соединений урана в перлах может сильно зависеть от присутствия посторонних примесей, многие из которых являются тушителями люминесценции. Так, Cr, Mn, Co, Ni, La, Pt, Au, Pb, Ce, Pr, Nd являются сильными тушителями; менее сильное тушащее действие оказывают Fe, Cu, Zn, Sn и Th; слабыми тушителями являются Tl и W. Остальные элементы практически не влияют на интенсивность люминесценции перлов. Так, например, присутствие нептуния и плутония не мешает проведению анализа урана.

Тушащее действие оказывает и ряд других посторонних примесей. В частности, довольно сильными тушителями являются все окрашенные окислы (Fe, Co, Ni, Mn, Cr и т. д.). При проведении количественного анализа наиболее сильные тушители устраняются из исследуемого образца химическим путем.

Метод перлов широко применяется при люминесцентном анализе руд с содержанием урана меньше 0,01%. При фотоэлектрических измерениях он позволяет определять от 10^{-5} до 10^{-10} г урана в 0,3 г NaF. При этом точность анализа достигает $\sim \pm 5\%$. При визуальных измерениях точность уменьшается и составляет $\sim \pm 30\%$.

Люминесцентный анализ других неорганических соединений

При люминесцентном анализе многих неорганических соединений часто используют люминесцентные реакции. Так, для определения индия проводят реакцию между анионами InBr_4^- и катионами красителя родамина 3B. Получающееся соединение экстрагируют бензолом. По интенсивности свечения такого раствора можно установить содержание в нем In до $2 \cdot 10^{-8}$ г в 5 мл раствора. Могут быть рекомендованы и другие реактивы, образующие люминесцирующие комплексы с различными катионами: 8-оксихинолин для Li и Al; морин для Be, Al, Sn, Zr; родамин В для Ag, Ga, Tl, Te; 3-оксифлавол для Zr, Hf; триоксифлуорон для Th; бензoin для V и т. д.

Как указывалось выше, многие металлы могут служить активаторами в кристаллофосфорах, дающих сильную люминесценцию. Этим можно пользоваться при проведении анализа. Так, при анализе сурьмы на нелюминесцирующую окись кальция наносят каплю исследуемой пробы. При прокатке в присутствии Sb образуется кристаллофосфор $\text{CaO} \cdot \text{Sb}$, цвет люминесценции которого зависит от концентрации сурьмы. Метод позволяет качественно обнаруживать до $1 \cdot 10^{-12}$ г ионов Sb в капле раствора ($\sim 0,01$ мл).

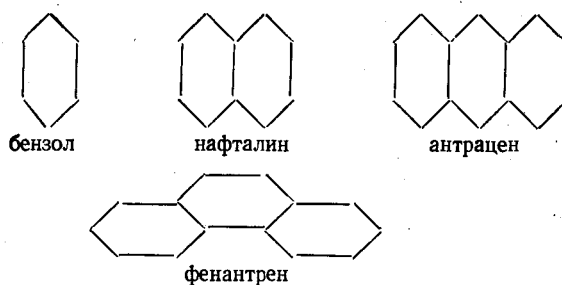
Образование кристаллофосфора $\text{KI} \cdot \text{Sn}$ позволяет обнаруживать Sn^{++} в растворе. Для этого на фильтровальную бумагу или на неглазированную фарфоровую пластинку наносят каплю раствора и каплю KI. При наличии Sn пятно обладает ярко-желтой люминесценцией. Метод позволяет обнаруживать на бумаге $0,02$ мкг Sn при разбавлении $1:5 \cdot 10^5$, и на фарфоре $0,0002$ мкг Sn при разбавлении $1:1,5 \cdot 10^6$. Используя метод образования кристаллофосфоров, удастся также открывать микроколичества Hg, Tl, Bi, Pb и других элементов.

Известен люминесцентный метод определения содержания хрома в синтетических рубинах, свойства которых определяются его концентрацией. Ионы хрома (Cr^{+++}) обуславливают красную окраску и интенсивную люминесценцию рубинов. При увеличении их концентрации спектр люминесценции сильно меняется; в нем возрастает доля длинноволнового инфракрасного излучения. При этом отношение интенсивности инфракрасной части спектра к интенсивности дублета хрома ($\lambda = 692,7$ и $694,2$ мμ) растет по экспоненциальному закону. Измеряя это отношение, можно определить содержание хрома в любых образцах с точностью $\sim \pm 5\%$ без специальной обработки их поверхности.

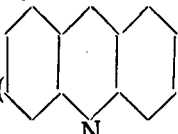
Такой анализ имеет большое значение в точном приборостроении и в особенности в часовой промышленности.

§ 112. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

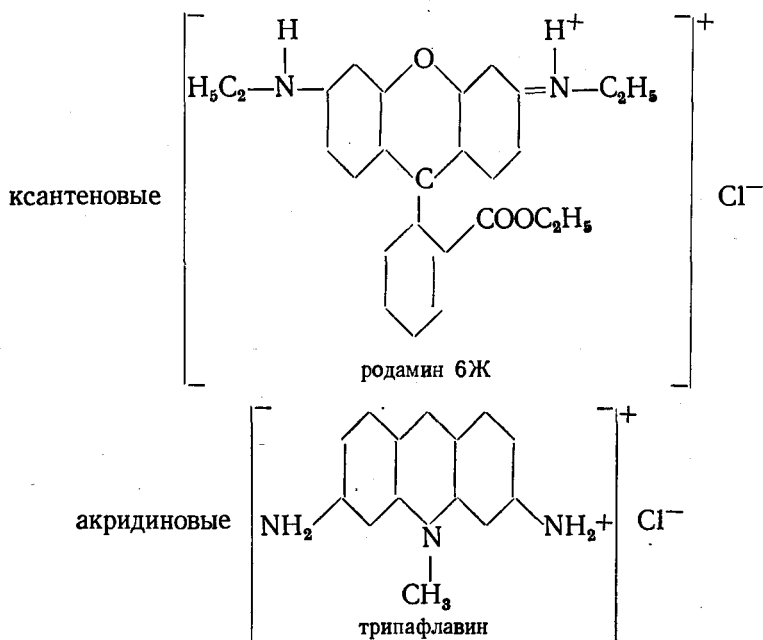
Многие органические вещества обладают люминесцентной способностью. К ним относятся простейшие ароматические соединения:



их многочисленные производные, некоторые гетероциклические соедине-

ния ( и его производные), цепочкообразные соединения с акридин

сопряженными связями ($R-(CH=CH)_n-R_1$, где R и R_1 — группы CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 и т. д.), некоторые красители:



и многие другие соединения.

Некоторые органические вещества могут люминесцировать в парообразном, жидком и твердом состояниях, другие — только в растворах.

Спектры люминесценции растворов органических соединений имеют вид широких полос, расположенных в видимой или ближней ультрафиолетовой области (рис. 187). У ряда веществ в спектрах видна колебательная структура (рис. 186), которая особенно отчетливо проявляется при низких температурах. На люминесцентные свойства растворов органических соединений оказывают существенное влияние разнообразные факторы. Так, форма и расположение полос люминесценции могут зависеть от величины pH раствора (рис. 186), природы растворителя и температуры. Выход люминесценции, кроме того, может зави-

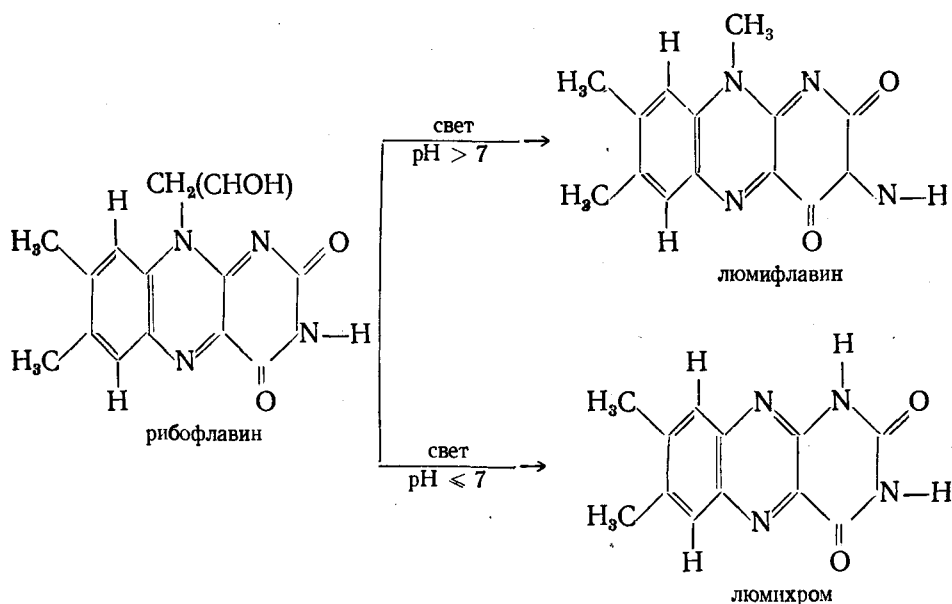
сеть от наличия посторонних тушащих примесей и концентрации раствора. Все это должно быть учтено при разработке методики анализа.

Люминесцентные методы используются для качественного и количественного определения различных органических веществ и в особенности соединений, оказывающих влияние на организм человека и животных. Сюда могут быть отнесены витамины, гормоны, пигменты, антибиотики, канцерогенные вещества и многие другие. Не меньшую роль играют методы люминесцентного анализа при разведке и определении нефтей и битумов.

Люминесцентный анализ биологически активных веществ

Люминесцентный анализ витаминов. Витамин B_2 ($C_{17}H_{20}N_4O_6$), носящий название *рибофлавина*, или *лактофлавина*, интенсивно люминесцирует в растворе. Он содержится в печени, молоке, яйцах, зеленых овощах и играет важную роль в обмене веществ организма человека. Его спектр люминесценции имеет вид размытой полосы с максимумом у $\lambda_{\text{макс}} = 535 \text{ м}\mu$.

Рибофлавин обнаруживают по фотохимическим реакциям, возникающим под действием возбуждающего света. При возбуждении рибофлавина, находящегося в нейтральном или подкисленном растворе, переходит в *люмихром*, обладающий голубой люминесценцией. В щелочном растворе под действием ультрафиолетовой радиации рибофлавин переходит в *люмифлавин*, имеющий небесно-голубое свечение:



Трудность анализа витамина B_2 заключается в том, что приходится определять его незначительные количества в таких сложных системах, как пищевые продукты, ткани растений и т. д. В каждом таком случае разрабатывают особую методику анализа.

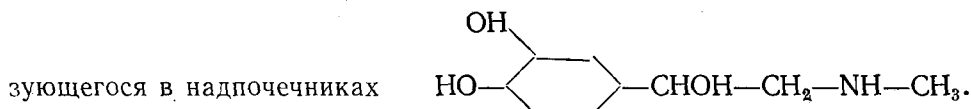
Количественный анализ витамина B_2 проводят по сложной схеме. Его переводят из исследуемой пробы в водный раствор; затем он адсорбируется на специальных адсорбентах (сернистом свинце, франкони-

те и др.), с которых переводится в пиридиновый раствор. Сопоставляя интенсивности свечения пиридинового и эталонных растворов, определяют концентрацию витамина В₂ в пробе. Однако такой анализ занимает много времени. Поэтому часто используют упрощенные методы, позволяющие производить количественную оценку содержания витамина В₂. Так, при определении витаминности молока рибофлавин переводят в ацетоновый раствор, интенсивность свечения которого сравнивают со свечением стандартного кубика из уранилового стекла. Свечение кубика предварительно градуируется по эталонным растворам, содержащим известные концентрации рибофлавина.

Большое влияние на организм человека оказывает витамин В₁ (C₁₂H₁₈ON₄SCl₂), носящий название *тиамина*, или *аневрина*, который не обладает люминесцентной способностью. Однако он может быть обнаружен при помощи *тиохромного метода*, который состоит в окислении красной кровяной солью K₃[Fe(CN)₆] витамина В₁, первоначально переведенного в водно-щелочной раствор. В результате этой реакции образуется новое вещество — *тиохром*, которое обладает очень интенсивной голубой люминесценцией ($\lambda_{\text{макс}} = 460\text{—}470 \text{ м}\mu$). Тиохром извлекают из полученной смеси изобутиловым спиртом. Сравнивая интенсивность свечения раствора тиохрома с эталонами, определяют его концентрацию. Затем пересчетом устанавливают концентрацию витамина В₁ в исследуемой пробе.

Большинство других витаминов, например витамин С (C₆H₈O₆ — аскорбиновая кислота), витамин Е (C₂₉H₅₀O₂ — токсферол), обладают собственным свечением. Некоторые из нелюминесцирующих витаминов (витамин А — C₁₁H₈O₂) можно перевести в люминесцирующие соединения при помощи химических реакций. Это позволяет успешно использовать люминесцентные методы при анализе и этих соединений.

Люминесцентный анализ гормонов. При помощи люминесцентных методов анализируют разнообразные *гормоны**. Так, широко используется люминесцентный анализ *адреналина* — важного гормона, обра-

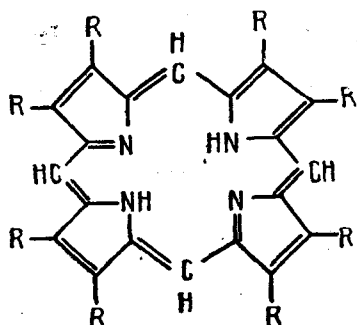


Это соединение применяется для повышения кровяного давления, при острой сердечной слабости и т. д. Интенсивное желтое свечение наблюдается лишь в щелочном растворе адреналина. Однако оно принадлежит не самому адреналину, а продукту его окисления. Анализ осложняется тем, что процесс окисления на этом не прекращается, а продолжает непрерывно развиваться до тех пор, пока раствор полностью не утратит люминесцентную способность. Эту вторую часть процесса удается сильно замедлить, если осуществлять анализ в растворе концентрированной (25%) щелочи. Тогда по интенсивности свечения раствора удается установить количественное содержание первичного продукта окисления адреналина и пересчетом определить его собственную концентрацию.

Люминесцентные методы применяются при анализе половых гормонов — *эстрогенных веществ*, многие из которых (например, фолликулин) обладают достаточно интенсивным свечением, расположенным в коротковолновой части видимого спектра.

* Гормоны — биологически активные вещества, выделяемые в кровь и тканевую жидкость железами внутренней секреции. Они оказывают большое влияние на обмен веществ в организме человека и животных.

Люминесцентный анализ пигментов. Многие пигменты также обладают характерным и интенсивным свечением *. Наибольшее значение из них имеют *порфирины* (производные *порфина*)



где R — метильная группа CH_3 или другие радикалы. Они выделяются из крови, печени, мозга и других биологических веществ, содержащихся в организме животных и птиц. Свечение порфиринов расположено в длинноволновой части видимого спектра (между 600 и 800 мμ) и состоит из двух, трех или четырех узких характерных полос. Отдельные полосы свечения у различных порфиринов часто расположены очень близко друг от друга, что затрудняет их идентификацию.

Порфирины являются основаниями. Поэтому их спектры люминесценции сильно зависят от величины pH раствора; уменьшение pH смещает их в сторону коротких волн. При этом интенсивность свечения различных порфиринов по-разному зависит от величины pH. Это обстоятельство может быть использовано для их разделения и идентификации. На рис. 211 в качестве примера приведены соответствующие кривые для трех различных порфиринов.

Очень близок к порфиринам по своему строению *хлорофилл* (комплексная соль порфина), который является зеленым пигментом растений и имеет огромное биологическое значение. Хлорофилл поглощает световую энергию и трансформирует ее в химическую энергию органических веществ, образующихся при фотосинтезе. Он может существовать в виде двух трудно разделимых модификаций: сине-зеленого хлорофилла A ($\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_5\text{N}_4\text{Mg}$) и светло-зеленого хлорофилла B ($\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{O}_6\text{N}_4\text{Mg}$). Обычно в листьях растений хлорофилла A содержится в три раза больше, чем хлорофилла B. В органических растворителях хлорофилл обладает интенсивной темно-красной люминесценцией, спектр которой состоит из двух полос, расположенных между 650—730 мμ. Полосы люминесценции хлорофилла A несколько смещены в сторону длинных волн по сравнению с соответствующими полосами хлорофилла B.

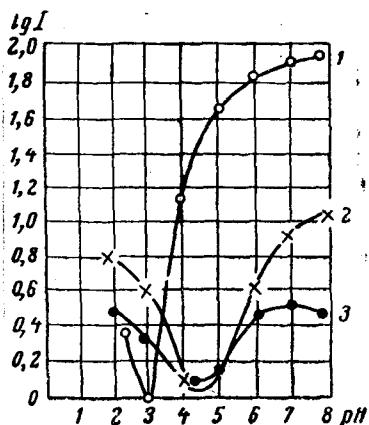


Рис. 211. Зависимость интенсивности люминесценции порфиринов от величины pH: 1 — гематопорфирин; 2 — изоуропорфирин; 3 — урпорфирин

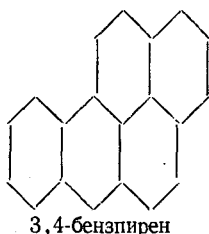
* Пигменты — окрашенные органические вещества, входящие в состав тканей организмов и играющие важную роль в их жизнедеятельности.

При люминесцентном анализе хлорофилла используют методы хроматографирования на бумаге (§ 108). К ним прибегают при разделении хлорофилла *A* и *B*, а также при отделении хлорофилла от некоторых других пигментов (например, *каротиноидов*). В качестве растворителей в этих случаях используют бензин, петролейный эфир и ацетон.

Люминесцентный анализ антибиотиков. Известны методы люминесцентного анализа некоторых *антибиотиков* (*ауреомицина, тетрацицина* и др.) *. Эти соединения люминесцируют лишь в щелочной среде. Наиболее интенсивное свечение ауреомицина наблюдается при $\text{pH} \sim 8$ и тетрацицина при $\text{pH} \sim 10$. В анализируемую биологическую жидкость или экстракт добавляют необходимое количество едкого натрия для увеличения pH раствора и небольшое количество бутилового спирта. Бутиловый спирт извлекает эти вещества из раствора. Установлено, что интенсивность возникающей люминесценции пропорциональна концентрации антибиотика в растворе, если последняя лежит в пределах от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ г/мл.

Утрачивание антибиотиком биологической активности сопровождается существенными изменениями его спектра люминесценции. Так, желто-оранжевое свечение ауреомицина меняется на синее, а желтая люминесценция тетрацицина становится зеленоватой. Это позволяет по спектральному составу излучения контролировать активность антибиотиков.

Люминесцентный анализ канцерогенных соединений. В определенных условиях *канцерогенные вещества* могут играть роль возбудителей злокачественных раковых опухолей. В большинстве случаев они представляют собой полициклические ароматические углеводороды, содержащие кольцевые группы фенантрена или бензантрацена; например



Многие из них содержатся в продуктах переработки каменного угля **.

Канцерогенные вещества обладают интенсивной люминесценцией, спектр которой состоит из трех или четырех полос. Непосредственной связи между люминесцентными и канцерогенными свойствами этих веществ обнаружить не удалось. Однако их интенсивное и характерное свечение может быть использовано в аналитических целях.

Определение канцерогенных веществ, и в частности 3,4-бензпирена, в смолах осложняется тем, что их свечение маскируется люминесценцией основного вещества. Кроме того, в смолах обычно присутствуют различные примеси, которые могут тушить свечение канцерогенного соединения. Поэтому при анализе смолы растворяют в вазелиновом масле, в котором полосы бензпирена становятся более узкими и четкими, а тушение посторонними примесями ослабляется из-за большой вязкости растворителя. Для увеличения чувствительности анализа изме-

* Антибиотики — соединения, образуемые микроорганизмами и обладающие способностью подавлять рост или убивать бактерии и другие микробы.

** Канцерогенными свойствами могут обладать и другие вещества с самым разнообразным химическим строением, например аминокислоты, а также некоторые гормоны.

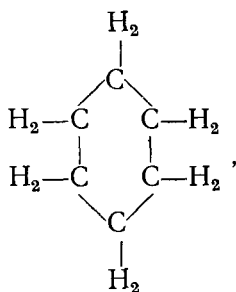
рения проводят при температуре жидкого воздуха (-180°C), чем достигается гораздо большая четкость полос люминесценции. Таким путем удается обнаруживать бензпирен при концентрации $\sim 10^{-3}\%$ по появлению его наиболее интенсивной линии 4035\AA .

При низких температурах наряду со спектрами флуоресценции можно использовать и спектры фосфоресценции, которые значительно сдвинуты в сторону длинных волн. Это позволяет измерять оба спектра свечения, не прибегая к помощи фосфороскопа. В некоторых случаях спектры фосфоресценции очень характерны и позволяют установить различие изомерных канцерогенных соединений, несмотря на то что спектры их флуоресценции полностью совпадают.

Еще лучших результатов удастся добиться при проведении предварительного хроматографического фракционирования пробы и помещении ее в замороженные растворы *n*-гексана или *n*-октана. При наличии в пробе бензпирена спектр люминесценции становится линейчатым и длины волн его отдельных линий в этих растворителях с точностью до десятых долей ангстрема совпадают с линиями чистого бензпирена. Аналогичным путем удастся обнаруживать канцерогенные углеводороды в дымовых выбросах заводских труб, где наличие бензпирена проявляется уже при $C \sim 10^{-9}$ г/г вещества.

Люминесцентный анализ нефтей и битумов

Битумы представляют собой газообразные, жидкие или твердые вещества, состоящие из углеводородов или их производных. В природных условиях они встречаются в чистом виде (смолы, нефти, естественные газы), с различными минеральными породами (горючие сланцы, асфальтены), и в виде органических твердых образований (ископаемые угли). Нефти и другие природные битумы являются многокомпонентными системами, состоящими в основном из различных типов углеводородов. В них входят предельные парафиновые углеводороды ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) нафтены — алифатические углеводороды предельного характера (C_nH_{2n}), например циклогексан



ароматические углеводороды (бензол и его высшие гомологи), непредельные углеводороды (C_nH_{2n}) ряда этилена ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$), сложные высокомолекулярные углеводороды и некоторые другие вещества.

Большинство этих соединений обладает люминесцентными свойствами. Наблюдаемая люминесценция нефти представляет суммарное свечение всех ее многочисленных люминесцирующих компонентов. Поэтому спектр люминесценции зависит не только от качественного, но и от количественного состава нефти или битума. Присутствие многих компонентов приводит к размытию суммарного спектра люминесценции, который мало пригоден для анализа. Существенным препятствием для люминесцентного анализа является также присутствие в нефти большо-

го количества загрязняющих примесей, которые либо тушат, либо маскируют свечение отдельных ее компонентов. Для преодоления этих трудностей разработаны различные приемы анализа. В частности, оказалось целесообразным анализировать узкотемпературные фракции нефти, а также параллельно со спектрами люминесценции изучать их спектры поглощения.

В настоящее время люминесцентный анализ широко применяется при определении качественного и количественного содержания битуминозных веществ в горных породах, водах, глинистых растворах и при геологической разведке нефтеносных залежей. Большая чувствительность люминесцентного метода и возможность проведения экспресс-анализов позволяют в течение короткого времени обследовать обширные площади нефтеносных районов.

Известно несколько видов люминесцентного анализа нефтей и битумов: *капельный, эталонный, капиллярный и компонентный*. В каждом из них возбуждение осуществляют ультрафиолетовой или коротковолновой видимой радиацией.

Капельный метод состоит в нанесении капли нелюминесцирующего растворителя (обычно хлороформа) на поверхность измельченного образца породы. Хлороформ, растворяя находящийся в пробе битум, оставляет после своего испарения пятно, люминесцирующее под действием возбуждающего света. По форме этого пятна и по спектральному составу его излучения можно определить тип и примерное количественное содержание битума. При различной рыхлости горных пород, несмотря на одинаковое содержание битума, форма люминесцирующих пятен может быть неодинаковой.

Эталонный метод состоит в растворении определенного количества исследуемой пробы в известном объеме хлороформа. В результате получают раствор битума в хлороформе с известной концентрацией. Если содержание битума не превышает $10^{-3}\%$, то интенсивность свечения пропорциональна его концентрации. Поэтому перед эталонным анализом проводят капельный анализ, при помощи которого устанавливают примерное содержание битума в пробе. После этого готовят раствор такой концентрации, при которой пропорциональная зависимость строго соблюдается. Концентрацию битума определяют сравнением интенсивностей люминесценции исследуемого и эталонных растворов. Различные виды природных битумов обладают свечением неодинакового спектрального состава, поэтому при анализе составляют несколько серий эталонных растворов, приготовленных из различных видов битумов. Эталонный метод является гораздо более точным по сравнению с капельным методом.

Капиллярный метод представляет разновидность хроматографического анализа. Раствор породы наливают в узкий стаканчик или пробирку, куда опускают на 8—10 часов один конец полоски фильтровальной бумаги. За это время на ней получают капиллярные вытяжки в виде отдельных зон, которые люминесцируют под действием ультрафиолетовых лучей. Сопоставляя спектральный состав, интенсивность и ширину люминесцирующих зон исследуемых и эталонных капиллярных вытяжек, можно установить качественный состав нефтей или битумов, находящихся в пробе. Для более детального анализа описанные операции проводят в нескольких растворителях в порядке их растворяющей способности (в спирто-бензоле, бензоле, петролейном эфире, едком калии (2%) и др.).

Компонентный метод использует приемы эталонного и капиллярного анализов в применении к отдельным компонентам нефти или битумов

(маслам, смолам, асфальтенам), которые извлекают из пробы путем ее последовательного растворения в различных растворителях (например, в петролейном эфире и хлороформе). При анализе сравнивают свечение анализируемого образца с эталонами, которыми являются либо стандартные растворы, либо стандартные капиллярные вытяжки, приготовленные отдельно для каждого исследуемого компонента.

Особые приемы количественного изучения люминесценции нефтей. *Возбуждение свечения различными длинами волн.* Нефти и битумы представляют многокомпонентные смеси различных люминесцирующих веществ. Поэтому для возбуждения их свечения целесообразно применять отдельные спектральные линии (например, линии ртутного спектра). При вариации длины волны возбуждающего света происходит изменение спектра люминесценции нефти, которое вызвано тем, что каждая из линий преимущественно возбуждает тот или иной компонент пробы. Это облегчает определение качественного и количественного состава нефти.

Исследование спектров при низких температурах. При анализе нефтей целесообразно изучение их спектров флуоресценции при низких температурах, когда широкие размытые полосы, наблюдаемые при комнатной температуре, становятся узкими и резкими. Это сильно облегчает их отождествление. Во многих случаях, например в керосиновых фракциях нефти, спектр люминесценции расположен в ближней ультрафиолетовой области. Изучение ультрафиолетовых спектров люминесценции при низких температурах показывает, что свечение вызывается ароматическими соединениями.

При растворении пробы в нормальных парафинах (*n*-гексане) при низких температурах в ряде случаев спектр люминесценции становится линейчатым. Это позволяет определить вещества, вызывающие свечение нефти. Таким путем в нефтеносных глинах было найдено присутствие ароматического углеводорода перилена.

Изучение спектров фосфоресценции. При температуре жидкого азота у различных фракций нефти наряду с флуоресценцией возникает также фосфоресценция. При этом в случае β -процесса спектр свечения сильно отличается от спектра флуоресценции, что позволяет использовать его в качестве дополнительной аналитической характеристики. Этот метод дает хорошие результаты при исследовании узких ароматических фракций нефти.

Поляризационные исследования. Венгерскими физиками был предложен оригинальный метод люминесцентного анализа битумов, основанный на измерении степени поляризации свечения растворов образцов породы, взятых с поверхности земли. Из теории известно, что степень поляризации свечения уменьшается с увеличением симметрии молекул (см. § 110). Молекулы битумов, образованных органическими веществами в поверхностных слоях почвы, и молекулы нефтеносных битумов имеют различную степень симметрии. Первые из них менее симметричны по сравнению со вторыми. Это позволяет по величине степени поляризации люминесценции пробы судить о природе битума, находящегося в ней.

§ 113. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ И РУД

Люминесцентные методы широко используются в поисковых геологических работах, при добыче полезных ископаемых, при контроле продуктов обогащения руд, содержащих минералы, и т. д.

Руды и минералы являются неорганическими соединениями, и при работе с ними могут быть использованы приемы, описанные в § 111. Вместе с тем люминесцентный анализ этих веществ, имеющих большое практическое значение, обладает рядом особенностей. Многие минералы представляют собой кристаллофосфоры естественного происхождения, люминесцентные свойства которых обусловлены нарушениями в периодичности их кристаллической решетки. Эти нарушения происходят при внедрении в основное вещество минерала активирующих примесей — ионов тяжелых металлов (редкоземельных элементов, Mn, Cr, Ag, S, $[UO_2]^{++}$, и др.). Свечение минералов может возникать при их возбуждении ультрафиолетовой и рентгеновской радиацией, а также под действием катодных лучей. Катодное возбуждение наиболее универсально. Оно позволяет возбуждать свечение подавляющего большинства люминесцирующих минералов. Фотовозбуждение имеет меньшее применение; рентгеновские лучи возбуждают лишь ограниченное число минералов.

Для применения люминесцентного анализа к нелюминесцирующим минералам прибегают к химической обработке их зерен, после чего на их поверхности образуются пленки, обладающие характерным свечением. Так, например, путем специальной обработки минерала вольфрамита $(Fe, Mn)WO_4$ на его поверхности получают пленку из $CaWO_4$, которая обладает интенсивной синей люминесценцией. Известны методики химической обработки зерен и других минералов: гюбнерита $MnWO_4$, берилла $Al_2Be_3[Si_6O_{18}]$ и поллуцита $(Cs, Na)[AlSi_2O_6] \cdot nH_2O$.

Для обнаружения различных металлов в рудах и определения их количественного содержания также осуществляют химическую обработку проб перед анализом. В результате люминесцентной реакции получают соединения, обладающие характерным свечением, измеряя интенсивность которого удается установить содержание металла в анализируемой пробе. Такие методики разработаны для определения Li, Sn, Pb, Al и Zr в различных минералах и рудах.

При анализе руд и минералов, содержащих уран и редкоземельные элементы, используют приемы, описанные в § 111. В первом случае обычно проводят перловый анализ, во втором применяют катодное возбуждение.

Следует отметить, что одинаковые минералы, добытые из разных месторождений, часто имеют различные люминесцентные свойства. Это вызывается присутствием в них примесей, которые в разных месторождениях различны. Некоторые примеси (ионы Fe, Cu, Ni и др.) являются сильными тушителями люминесценции минералов. Такие примеси получили название *люминесцентных ядов*.

Качественный люминесцентный анализ используют при обогащении руд, содержащих некоторые минералы. Особенно часто его применяют при добыче минерала шеелита $(CaWO_4)$, который обладает очень интенсивной голубой люминесценцией. В процессе обогащения участок ленты движущегося конвейера освещают ультрафиолетовыми лучами и производят отбор кусков руды, обнаруживающих свечение шеелита.

Рентгенолюминесценция применяется при отборе алмазов из породы. Цвет и интенсивность люминесценции алмазов позволяют довольно точно установить разновидность анализируемого образца. По цвету свечения алмазы можно разбить на три группы, обладающие синей, зеленой и желтой люминесценцией. Внутри каждой группы возможны более детальные подразделения по степени интенсивности возникающего свечения. В наиболее сложных случаях данные люминесцентного анализа сопоставляют с инфракрасными спектрами поглощения алмазов.

Для контроля продуктов обогащения руд используют полуколиче-

ственные и количественные методы люминесцентного анализа, основанные на применении катодного возбуждения. Эта методика дает хорошие результаты при анализе шеелита (CaWO_4), виллемита (Zn_2SiO_4), циркона (ZrSiO_4), сподумена ($\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$), апатита ($\text{Ca}_{10}(\text{F}, \text{Cl})_2[\text{PO}_4]_6$) и других минералов. В этих случаях готовят эталонные образцы, представляющие смеси пустой породы, встречающейся в данном месторождении, и известного количества исследуемого минерала. Набор этих образцов помещают в чашечку с радиальными отделениями. В центральное отделение засыпают исследуемый образец. Чашечку помещают в катодную ячейку и производят одновременное возбуждение свечения всех засыпанных образцов. Сравнение интенсивностей люминесценции эталонов и исследуемого образца позволяет установить концентрацию анализируемого минерала в пробе. Точность такого анализа не превышает $\pm 5\%$.

В ряде случаев количественный люминесцентный анализ руд и продуктов обогащения состоит в возбуждении свечения содержащихся в них минералов и статистическом подсчете числа их зерен. Такой подсчет позволяет установить процентное содержание минерала в исследуемой пробе. Сам процесс анализа разбивается на три этапа: подготовку проб к анализу, приготовление препаратов для анализа и подсчет числа люминесцирующих зерен минералов.

Подготовка пробы к анализу состоит в приготовлении навесок, состоящих из одинаковых по крупности зерен. Для этой цели исследуемая проба измельчается и разравнивается в виде тонкого слоя толщиной в несколько миллиметров. Слой разбивается на клетки одинакового размера. Из каждой клетки выбирают одинаковые порции вещества, которые перемешивают и составляют окончательную навеску. При работе с нелюминесцирующими минералами в предварительную подготовку пробы к анализу входит также химическая обработка их зерен, имеющая целью получение люминесцирующих поверхностных пленок.

Второй этап работы заключается в приготовлении препаратов для анализа. Для этого на предметное стекло наклеивается определенного размера квадрат, вырезанный из миллиметровой бумаги. С другой стороны стекло смазывают тонким слоем глицерина и прикладывают к выровненной поверхности исследуемой пробы. В результате на стекле образуется монослой, состоящий из зерен исследуемой пробы; при этом зерна оставляют лишь в пределах наклеенного квадрата.

Анализ завершается подсчетом зерен анализируемого минерала. Для этого изготовленный препарат помещают в катодную ячейку, в которой происходит возбуждение свечения люминесцирующих компонентов пробы. Над окном ячейки устанавливают бинокулярную лупу, при помощи которой нетрудно подсчитать число светящихся зерен исследуемого минерала и определить его процентное содержание.

По точности люминесцентный анализ минералов не уступает химическому анализу. Однако он гораздо проще, требует значительно меньше времени, поэтому ему часто отдают предпочтение.

Следует отметить, что для минералов, как и для обычных кристаллофосфоров, характерно длительное послесвечение, которое затухает по гиперболическому закону (18.7). При этом ход затухания люминесценции, определяемый величиной константы затухания α , характерен для минерала. Это позволяет использовать для аналитических целей не только спектральный состав и интенсивность люминесценции минералов, но также и закон ее затухания.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОБНАРУЖЕНИЯ

§ 114. ОБНАРУЖЕНИЕ НЕВИДИМЫХ РАДИАЦИЙ

Особый раздел люминесцентного анализа составляет обнаружение и изучение невидимых глазом излучений — инфракрасного, ультрафиолетового и рентгеновского, а также радиаций, возникающих при радиоактивном распаде и ядерных реакциях.

Обнаружение инфракрасных лучей. Известно, что длительное свечение кристаллофосфоров связано с тепловым освобождением возбужденных электронов с уровней локализации. Освещение возбужденных кристаллофосфоров инфракрасными лучами также освобождает электроны с уровней локализации и ускоряет их высвечивание. При этом возможны два случая. В первом освобожденные электроны совершают излучательные переходы, приводящие к *вспышке люминесценции*. Во втором электроны возвращаются в невозбужденное состояние без излучения, вызывая тушение люминесценции, выражающееся в потемнении тех мест поверхности кристаллофосфора, на которые была направлена радиация. Оба эти явления могут использоваться для регистрации инфракрасных лучей.

Особенно отчетливо оптическая вспышка наблюдается у кристаллофосфоров, обладающих глубокими уровнями локализации, с которых при комнатной температуре возбужденные электроны не могут самостоятельно высвободиться. Такие возбужденные, но не люминесцирующие в обычных условиях фосфоры дают яркую вспышку при их облучении инфракрасными лучами. Они получили название *вспышечных фосфоров*. Вспышечными свойствами обладают щелочноземельные кристаллофосфоры (CaS , SrS и др.) с двумя или большим числом редкоземельных активаторов, например с Ce и Sm (зеленое свечение) или с Eu и Sm (оранжевое свечение). Вспышечные фосфоры позволяют обнаруживать инфракрасную радиацию до $\lambda = 1,7 \text{ м}$. Кристаллофосфоры, у которых освещение инфракрасными лучами приводит к тушению люминесценции, получили название *гасящихся фосфоров*. Такими свойствами обладают, например, цинсульфидные кристаллофосфоры, активированные медью и кобальтом ($\text{ZnS} \cdot \text{Cu} \cdot \text{Co}$).

Обнаружение инфракрасных лучей часто осуществляется при помощи так называемых *электронно-оптических преобразователей*. В этом случае также необходимо наличие люминесцентного экрана, чувствительного к инфракрасным лучам. Однако при таком методе исследования его свечение вызывается не в результате непосредственного действия исследуемой инфракрасной радиации, а под влиянием электронов, выбиваемых с фотокатода прибора инфракрасными лучами.

Наиболее простые электронно-оптические преобразователи представляют собой вакуумную разрядную трубку, внутри которой находится фотокатод. Исследуемый пучок инфракрасных лучей проектируется на фотокатод и выбивает с его поверхности электроны. Последние ускоряются электрическим полем и направляются на люминесцентный экран, дающий под их воздействием видимое свечение.

На фотокатод электронно-оптического преобразователя может быть также спроектировано изображение различных предметов в инфракрасных лучах. В результате действия инфракрасной радиации на люминесцентном экране создается видимое изображение исследуемого предмета.

Обнаружение ультрафиолетовых лучей. Ультрафиолетовые лучи возбуждают большинство люминесцирующих веществ. При качественном наблюдении ультрафиолетовой радиации чаще всего используют ураниловые стекла, у которых под ее воздействием возникает интенсивная зеленая люминесценция. Однако интенсивность свечения этих стекол при переходе в область с $\lambda < 300$ мк заметно уменьшается из-за сильного поглощения коротковолновой части ультрафиолетового спектра самим стеклом. Для количественных измерений ураниловые стекла мало пригодны, так как они обладают очень неравномерным поглощением в ультрафиолетовой части спектра. Значительно удобнее пользоваться плавленым кварцем, содержащим Се. Цериевый кварц обладает интенсивным голубым свечением, возникающим при возбуждении светом с λ от 380 до 250 мк, и имеет довольно равномерное поглощение во всем указанном спектральном диапазоне.

Для регистрации излучения, расположенного в вакуумной ультрафиолетовой части спектра (с $\lambda < 180$ мк), обычные фотоматериалы непригодны из-за сильного поглощения радиации желатиновым слоем. Для устранения этого затруднения фотоэмульсию покрывают тонким слоем технического масла; люминесценция последнего под действием коротковолнового ультрафиолетового излучения вызывает почернение фотопластинок.

Обнаружение рентгеновских лучей. Рентгеновская радиация вызывает люминесценцию многих кристаллофосфоров, стекол, алмазов и других неорганических соединений. Свечение возбуждается быстрыми электронами, вырывающимися из электронной оболочки атомов или молекул рентгеновскими лучами. Рентгеновскую радиацию регистрируют визуально (*рентгеноскопия*) или фотографически (*рентгенография*). Для целей рентгеноскопии изготавливают люминесцентные рентгеновские экраны, состоящие из тонкого слоя ($\sim 0,2-0,4$ мм) порошкообразного кристаллофосфора, нанесенного с помощью прозрачного клея на картонную или пластмассовую подложку. Свечение таких экранов должно быть безынерционно, чтобы четко различать края движущихся объектов, например пульсирующего сердца. Для получения четкого изображения мелких деталей объекта экран должен иметь высокую разрешающую способность, что достигается применением мелкозернистых порошков.

Рентгеновские экраны, применяемые в рентгеноскопии, изготавливают из кристаллофосфоров, дающих желто-зеленое или зеленое свечение, к которому наиболее чувствителен человеческий глаз. Материалом для них обычно служат сернистый цинк (ZnS) или фосфоры со смешанным основанием — $ZnS \cdot CdS$. В качестве активатора в них используется Ag.

Рентгеновские экраны, применяемые в рентгенографии для усиления фотографического действия рентгеновских лучей, изготавливают из $CaWO_4$, $MgWO_4$ или $ZnS \cdot Ag$. Они обладают синим или сине-фиолетовым свечением. При наложении на фотопластинку усиливающие экраны возбуждаются рентгеновскими лучами; их свечение действует на фотоэмульсию

в несколько раз сильнее, чем непосредственное рентгеновское облучение. Это позволяет сильно сократить длительность съемок.

Обнаружение элементарных частиц и γ -лучей. С помощью люминесценции можно регистрировать потоки протонов, дейтронов, электронов, нейтронов, позитронов, мезонов, α -частиц и γ -лучей. Прохождение каждой такой частицы через люминесцентные неорганические и органические вещества вызывает возбуждение большого числа их центров свечения, излучение которых дает вспышку люминесценции, называемую *сцинтилляцией*. Так, одна α -частица может вызывать возбуждение $\sim 10^6$ центров свечения. Люминесцентные вещества, обладающие такими свойствами, получили название *сцинтилляторов*. Регистрация сцинтилляций и их измерение осуществляются при помощи *сцинтилляционных счетчиков*, которые состоят из сцинтиллятора и фотоумножителя, отмечающего отдельные световые импульсы.

Подобно рентгенолюминесценции, радиolumинесценция возбуждается вторичными электронами, образующимися под действием падающих на сцинтиллятор частиц. При регистрации нейтронов возбуждение осуществляется вторичными протонами или α -частицами, выделяющимися из атомных ядер сцинтиллятора под их воздействием.

В качестве сцинтилляторов используются некоторые кристаллофосфоры, органические монокристаллы, растворы органических веществ, а также специальные сорта пластмасс.

Наиболее распространенными неорганическими сцинтилляторами являются цинк-сульфидные кристаллофосфоры, активированные медью ($\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$, $\lambda_{\text{макс}} = 520 \text{ м}\mu$) и серебром ($\text{ZnS} \cdot \text{Ag}$, $\lambda_{\text{макс}} = 450 \text{ м}\mu$). При возбуждении α -лучами и другими сильно ионизирующими частицами энергетический выход их свечения достигает 25%. Однако из-за большого рассеяния такие порошкообразные сцинтилляторы не эффективны для регистрации γ -лучей. Кроме того, они обладают значительным послесвечением ($\tau \geq 10^{-5} \text{ сек}$), что затрудняет измерение отдельных сцинтилляций.

Для обнаружения медленных нейтронов используют смеси $\text{ZnS} \cdot \text{Ag}$ с $\text{В}_2\text{О}_3$, где нейтроны захватываются бором с выделением α -частиц, которые вызывают свечение $\text{ZnS} \cdot \text{Ag}$. При измерении потока быстрых нейтронов хорошие результаты дает смесь ZnS с полистиролом. Для регистрации γ -лучей применяют прозрачные щелочногалоидные монокристаллы (NaI , KI , LiI , CsI), активированные Tl . Большинство этих кристаллов гигроскопичны; для защиты от влаги их покрывают пленкой жидкого масла. В качестве γ -сцинтилляторов используют также смеси из порошка $\text{KI} \cdot \text{Tl}$ и α -бромнафталина, а также кристаллы вольфрамата кальция (CaWO_4) и вольфрамата кадмия (CdWO_4). Монокристаллы $\text{NaI} \cdot \text{Tl}$ применяют при регистрации протонов и дейтронов. Свойства некоторых неорганических сцинтилляторов сопоставлены в табл. 39.

Дозиметрические измерения γ -излучения можно также проводить, наблюдая за яркостью термolumинесценции (§ 96) некоторых кристаллов (например, LiF), которая в тождественных условиях опыта пропорциональна количеству поглощенных γ -лучей. Такой метод используют в медицинской практике для определения интенсивности внутреннего облучения у больных раком, лечение которых осуществляется при помощи радиоактивных изотопов. Маленькие нерастворимые в воде кристаллы LiF проглатывались больным и затем собирались через два дня. Сравнение интенсивности их термolumинесценции с интенсивностью термolumинесценции в кристалле, предварительно облученном определенной дозой рентгеновских лучей, позволяет определить дозу в рентгенах, полученную пациентом.

Таблица 39

Основные характеристики некоторых неорганических сцинтилляторов

Фосфор	Средняя длина волны спектра излучения, $m\mu$	Энергетический выход, %	Время затухания, сек.
NaI·Tl	410	8	$2,5 \cdot 10^{-7}$
KI·Tl	410	2	$> 10^{-6}$
LiI·Tl	сине-зеленый	1	$> 10^{-6}$
CsI·Tl	белый	6	$> 10^{-6}$
CsF	синий, ультрафиолетовый	0,3	$5 \cdot 10^{-9}$
CaWO ₄	430	> 5	$\sim 0,5 \cdot 10^{-6}$
CdWO ₄	530	~ 10	$\sim 0,5 \cdot 10^{-6}$

Известен также метод дозиметрии γ -излучения, основанный на использовании вспыхивающих фосфоров SrS·Eu·Sm, дающих яркую вспышку свечения при их облучении инфракрасной радиацией. В этом случае фосфор предварительно подвергают возбуждению исследуемым потоком γ -лучей, а затем облучают его инфракрасными лучами. Яркость возникающей при этом вспышки позволяет судить об измеряемой дозе γ -излучения.

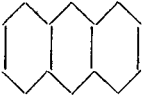
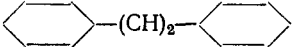
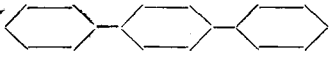
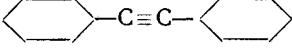

Описанный метод позволяет осуществлять измерения интенсивности γ -излучения в весьма широких пределах от 0,005 до 1000 рентген. Подобная методика позволяет также осуществлять измерения интенсивности β -излучения, а также потоков медленных нейтронов.

При регистрации элементарных частиц и γ -лучей используют монокристаллы антрацена, стильбена, терфенила, толана, нафталина и некоторых других органических веществ. Эти кристаллы дают большую разрешающую способность во времени, так как у них время сцинтилляции $\sim 10^{-8}$ сек. Их недостатком является отсутствие пропорциональности между интенсивностью свечения и энергией падающих частиц. В табл. 40 сопоставлены свойства некоторых органических сцинтилляторов.

Роль сцинтилляторов могут также выполнять растворы некоторых органических веществ (паратерфенила, 2,5-дифенилоксазола, фенил- α -нафтиламина и др.) с концентрациями ~ 5 г/л. В качестве растворителей применяются ксилол, фенилциклогексан, толуол, бензол и некоторые другие органические вещества. Иногда в такой раствор добавляют небольшие количества второго органического соединения, спектр люминесценции которого сдвинут в сторону длинных волн по отношению к спектру основного вещества. Эти примеси называют *смесителями спектра*. В такой системе происходит резонансная передача энергии возбуждения от растворителя через растворенное вещество к примеси, свечение которой и регистрируется. Это позволяет сместить спектр сцинтилляции в область максимальной чувствительности фотоумножителя, с помощью которого производится ее регистрация.

Для регистрации ядерных излучений используют также пластмассовые сцинтилляторы, в которые вводят люминесцирующие органические вещества (паратерфенил, 2,5-дифенилоксазол и многие другие). В пластмассовых сцинтилляторах роль смесителей спектра обычно выполняют кватерфенил, тетрафенилбутadiен и другие вещества. По своим свойствам пластмассовые сцинтилляторы близки к другим органическим сцинтилляторам.

Основные характеристики некоторых органических сцинтилляторов

Вещество	Структурная формула	Средняя длина волны спектра излучения, мμ	Энергетический выход, %	Время затухания, сек
Антрацен		447	4	$\sim 3 \cdot 10^{-8}$
Стильбен		410	~ 2	$\sim 7 \cdot 10^{-9}$
Терфенил		415	> 2	$\sim 10^{-8}$
Толан		390	> 2	$\sim 7 \cdot 10^{-9}$
Нафталин		345	1	$\sim 7 \cdot 10^{-8}$

§ 115. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОБНАРУЖЕНИЯ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Выше отмечалось, что химический люминесцентный анализ широко применяется при определении витаминов, гормонов, пигментов и других биологически важных веществ. Не меньшее распространение в биологии и медицине получили методы люминесцентного анализа обнаружения.

Люминесцентная микроскопия. Особенно важное значение в настоящее время приобрели люминесцентно-микроскопические исследования, при которых изучается либо собственное свечение анализируемого объекта, либо свечение образца, предварительно окрашенного красителями, получившими название *флуорохромов*. В качестве флуорохромов могут быть использованы ксантеновые, тиазиновые, хинолиновые и акридиновые красители, некоторые люминесцирующие пигменты (хлорофилл, порфирины) и ряд других органических соединений.

Собственное свечение используется при люминесцентно-микроскопических исследованиях витаминов А, В₂, В₆, некоторых производных витаминов В₁, никотиновой кислоты и ряда других соединений. При этом можно следить за отложениями этих веществ в различных органах и в отдельных клетках, а также наблюдать за их превращениями в процессе жизнедеятельности организма.

Использование флуорохромирования очень сильно расширило возможности люминесцентной микроскопии. Оно позволило получать контрастные изображения и изучать мельчайшие детали исследуемого объекта вне зависимости от его собственных люминесцентных свойств. Особенно существенным является то обстоятельство, что некоторые красители, неодинаково адсорбируясь тканями, клетками и их различными частями, дают при освещении возбуждающими лучами очень контрастную разноцветную картину.

Так, например, при прокрашивании клеток красителем ауорофосфинном протоплазма дает темно-зеленое, ядра — светло-зеленое, хондриосомы — оранжевое, а жировые включения — голубое свечения.

С другой стороны, при флуорохромировании акридиновым оранжевым мертвые клетки обнаруживают ярко-красную, а живые ярко-зеленую люминесценцию. Это позволяет легко отличать их друг от друга. Подобную же методику используют при диагностике раковых заболеваний. В этом случае свечение флуорохрома позволяет безошибочно отличать здоровые клетки от клеток, пораженных раком.

Методы прижизненного флуорохромирования. Вследствие очень высокой чувствительности люминесцентного метода для окрашивания используют сильно разведенные растворы флуорохромов ($C \sim 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л), химическое воздействие которых на исследуемый объект, и в частности на клетки организма, невелико. Это позволяет путем внутривенного или подкожного вливания проводить прижизненное флуорохромирование отдельных органов человека и животных, что имеет исключительно важное значение при биологических исследованиях. С помощью этого метода можно изучать структуру клеток и следить за ходом их изменений при различных функциональных состояниях организма. Так, прижизненное флуорохромирование красителем акридиновым оранжевым ($C \sim 1 : 1 \cdot 10^5$) позволяет наблюдать за функциональными состояниями клеток коры головного мозга различных животных, выявляя тончайшие структурные элементы мозговой ткани.

Разработаны также приемы прижизненной микрокинсьемки флуорохромированных простейших организмов. Они оказываются очень полезными при изучении биологического действия на организмы ионизирующих излучений.

С помощью флуорохромирования можно наблюдать за направлением движения и превращениями различных веществ в органах, тканях и клетках живого организма. При изучении живого организма животных флуорохромом окрашивают обнаженную поверхность их органов или производят его внутреннее вливание. Током крови флуорохром разносится по организму и при освещении ультрафиолетовыми лучами ярко люминесцирует, окрашивая участки кожи или слизистой оболочки. Метод флуорохромирования используется также при изучении циркуляции крови и других жидкостей в организме.

Люминесцентные методы диагностики различных заболеваний. С целью диагностики флуорохромированием можно выявлять разнообразные бактерии. Так, с помощью красителей аурамина или акридинового желтого удается обнаруживать туберкулезные палочки, корифосфин позволяет наблюдать палочки дифтерии, а берберин-сульфат — бактерии проказы; риванолом хорошо выделяются плазмодии малярии и некоторые спирохеты. Ничтожные количества бактерий могут быть обнаружены при помощи псевдоизоцианинхлорида, который, не обладая люминесцентной способностью в разведенных растворах, начинает ярко светиться, адсорбируясь на поверхности бактерий. После обработки флуорохромами люминесценция родственных бактерий может оказаться примерно одинаковой. Для их различения используют вещества, вызывающие тушение люминесценции; таким путем иногда удается ослабить или полностью потушить свечение одних бактерий, оставляя без изменения свечение других.

Люминесцентный анализ обнаружения можно использовать для определения присутствия канцерогенных веществ, что позволяет своевременно проводить мероприятия, обеспечивающие безопасность здоровья людей. В диагностических целях проводят больным внутривенное

вливание флуоресцеина. У здорового человека он начинает выделяться через 50—70 часов. При наличии злокачественных опухолей это время возрастает до 2000 часов. Разработаны также методы диагностики раковых опухолей непосредственно на операционном столе. При этом наблюдают либо собственное свечение пораженных органов, либо флуорохромируют их красителем флуоресцеином. По специфическому свечению можно установить границы распространения опухоли и определить положения метастазов. В этом методе необходима большая интенсивность возбуждающего ультрафиолетового света, которая создается специальным осветителем с лампой СВДШ-250, закрытой фильтром УФС-4. Этим же методом удается установить труднообнаруживаемый рак плевры, а также различать разновидности рака кожи.

Большую помощь хирургу оказывают люминесцентные методы и при других операциях. Так, при операциях опухоли головного мозга с помощью флуоресцеина можно различать нормальные и опухолевые ткани, а также установить их злокачественную или доброкачественную природу. При операциях пересадки кожи в кровь больного вводят раствор флуоресцеина, который позволяет обнаруживать, насколько прижилась пересаженная ткань и установилось ли в ней нормальное кровообращение.

Люминесцентный анализ обнаружения широко используют для контроля качества лекарственных препаратов и при изучении механизма их действия. Он нашел себе также применение в дерматологии. Облучение пораженных участков кожи ультрафиолетовыми лучами позволяет быстро устанавливать природу заболевания и границы его распространения. Так, при флуорохромировании красителем акридиновым оранжевым удается отличать различные виды рака кожи и саркомы. Не меньшее значение приобрели люминесцентные методы в патологической анатомии и в практике судебно-медицинской экспертизы.

§ 116. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОБНАРУЖЕНИЯ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Люминесцентная дефектоскопия

Широкое распространение в различных областях промышленности получили методы *люминесцентной дефектоскопии*, позволяющие просто обнаруживать мельчайшие трещины и дефекты на поверхности промышленных изделий. Преимущество люминесцентных методов перед другими заключается в их универсальности; они могут быть применены к деталям, изготовленным из любых материалов, обладающих произвольными формами, габаритами и имеющих любое качество обработки поверхности.

Известно несколько видов люминесцентно-дефектоскопического контроля. Наиболее распространенный из них состоит в следующем. Исследуемую деталь промывают бензином для очистки ее поверхности от жировых загрязнений. При наличии окалины последнюю удаляют с помощью пескоструйного аппарата. После высыхания деталь покрывают люминесцирующей смесью (например, раствором, состоящим из керосина, бензина, трансформаторного масла и красителя дефектоскопа зелено-золотистого), которая за короткое время (~10—15 мин) успевает проникнуть во все поры и дефекты поверхности. Затем смесь в течение 5—10 сек смывают струей воды, высушивают деталь в токе теплого воздуха и посыпают ее поверхность просушенным хорошо растертым силикагелем (SiO_2), который впитывает в себя раствор, проникший

внутри трещин, и прочно связывается с поверхностью. При встряхивании или сдувании силикагель осыпается, оставаясь лишь в местах трещин, где он находится в смоченном состоянии. При освещении объекта ультрафиолетовыми лучами на темном фоне поверхности хорошо видны люминесцирующие участки, расположенные в местах трещин.

Такая методика позволяет обнаруживать трещины глубиной $1\text{ }\mu$. Наблюдение значительно упрощается, так как ширина полосы обычно

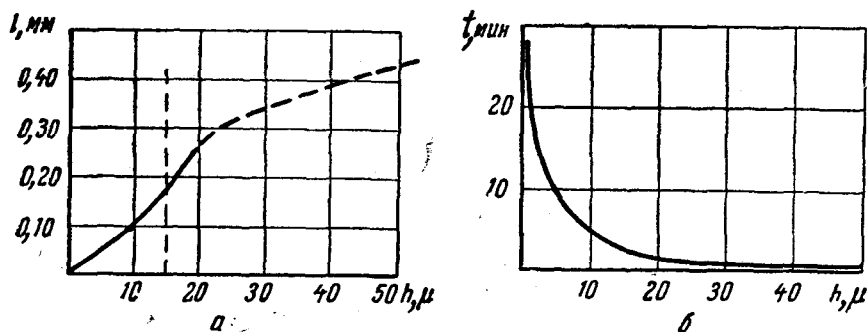


Рис. 212. Зависимость: а — ширины флуоресцирующей полосы l от глубины трещины h ; б — времени выявления t от глубины трещины h

примерно в 10 раз превышает ширину самой трещины. А. В. Карякин установил, что свечение силикагеля возникает не сразу, а по прошествии определенного времени, называемого *временем выявления*. Время выявления определяется глубиной трещин h и составляет от 30 сек (глубокие трещины) до 30 мин (мелкие трещины глубиной $\sim 1\mu$). Измеряя время выявления люминесцирующей полосы t и ее ширину l , можно с помощью градуировочных кривых (рис. 212, а и б) довольно точно определить глубину h и характер трещины на поверхности исследуемой детали. На рис. 213 показана деталь, на поверхности которой при помощи люминесцентной дефектоскопии выявлены невидимые глазом трещины.

Подобным же образом можно обнаруживать мелкие сквозные трещины в трубах и других полых деталях. Для этого их внутренняя полость покрывается люминесцирующим составом. При освещении внешней поверхности ультрафиолетовыми лучами на темном фоне детали отчетливо видны все ее сквозные трещины и дефекты.

Второй прием применим только к деталям, изготовленным из материалов, обладающих магнитными свойствами (стали, чугуны). Это разновидность метода порошковой магнитной дефектоскопии. Испытуемую деталь покрывают магнитной суспензией, состоящей из крокуса и минерального масла, обладающего люминесценцией. В детали индуцируют магнитное поле. После выключения электрического тока наиболее интен-



Рис. 213. Фотография детали, на поверхности которой методами люминесцентной дефектоскопии выявлены невидимые глазом трещины

сивные остаточные магнитные поля образуются на дефектах поверхности детали. В результате магнитные люминесцирующие суспензии отлагаются вдоль границ трещин, делая их заметными при освещении ультрафиолетовыми лучами.

Важную роль играет люминесцентная дефектоскопия в радиотехнической промышленности при массовом контроле электровакуумных приборов на герметичность. Для этой цели применяют вещества (например, люмоген оранжево-красный II в трихлорэтилене), обладающие интенсивной красной или оранжево-красной люминесценцией, цвет которой исключает возможность возникновения ложных сигналов, так как само стекло и его случайные включения обладают более коротковолновым свечением. Обезжиренный и очищенный от грязи образец опускают в люминесцирующий раствор, который под действием капиллярных сил проникает сквозь течь внутрь прибора. После этого чистым трихлорэтиленом раствор смывают с внешних стенок прибора, которые

затем освещаются ультрафиолетовыми лучами. Свечение люминофора, оставшегося на внутренних стенках прибора, указывает на места течи в его поверхности. Увеличение длительности пребывания образца в растворе позволяет выявлять более мелкие течи (табл. 41).

При обследовании материалов, изготовленных из глины, керамики, бетона

и т. д., используют различную адсорбцию жидкости целой пористой поверхностью и местами, содержащими трещины. Размеры частиц, взвешенных в жидкости, в которую опускают деталь, обычно гораздо больше размера пор материала. При впитывании деталью жидкости люминесцирующие частицы скапливаются в трещине и откладываются вдоль ее границы. Возбуждая их свечение, обнаруживают дефекты поверхности детали. Этот метод получил наиболее широкое распространение при контроле качества высоковольтных изоляторов.

Известны и другие разновидности люминесцентной дефектоскопии. Ее использование позволяет резко снизить брак, улучшить технологию и повысить качество выпускаемых изделий. Применение методов люминесцентной дефектоскопии оказалось особенно необходимым при контроле качества деталей паровых турбин, авиационных и реактивных двигателей, где малейшие трещины и дефекты поверхности могут вызвать серьезные аварии при эксплуатации. В заводских условиях такой контроль осуществляют с помощью люминесцентных дефектоскопов.

Другие виды люминесцентного анализа обнаружения

Люминесцентный анализ находит себе разнообразные применения в различных областях промышленности. Люминесцентный анализ обнаружения широко используется в оптико-механической промышленности при маркировке различных сортов обработанного стекла.

Свечение стекол возбуждают коротковолновыми ультрафиолетовыми лучами ($\sim 300-250$ мμ), испускаемыми электрической искрой. Наблюдение ведут как за кратковременным свечением стекол ($\tau \sim 10^{-5}$ сек), так и за их фосфоресценцией ($\tau \sim 10^{-2}$ сек), выделяемой при помощи

Таблица 41

Зависимость величины обнаруживаемой течи от времени выдержки образца в растворе

Время выдержки	Минимальная величина обнаруживаемой течи (в мм рт. ст. см ³ /сек)
Минуты	$\sim 10^{-3}$
Часы	$\sim 10^{-4} - 10^{-5}$
Несколько суток .	$\sim 10^{-6} - 10^{-7}$

фосфороскопа. Свечение исследуемых образцов сравнивают со свечением коллекции эталонов. Таким путем удается быстро различить и отсортировать более 40 сортов оптического стекла.

С некоторыми видоизменениями описанный метод применяется и для анализа состава наждаков, где определяют содержание корунда путем подсчета под микроскопом его ярко люминесцирующих зерен, которые легко отличить от зерен остальных компонентов.

Люминесцентный анализ обнаружения находит себе применение в резиновой промышленности. Процесс изготовления резиновых изделий состоит в приготовлении резиновой смеси и последующей ее вулканизации. Резиновую смесь составляют из каучука и различных химических соединений, придающих резиновому изделию пористость, эластичность, жесткость, водоупорность, кислотоустойчивость и т. д. При вулканизации происходит нагревание резиновой смеси вместе с вулканизирующими веществами (например, серой). В смесь могут добавляться ускорители вулканизации, а также вещества, противодействующие быстрому старению резины. Все компоненты должны содержаться в смеси в строго определенных пропорциях для получения нужных свойств у готового изделия.

Большинство компонентов резины обладают люминесцентными свойствами, пользуясь которыми можно наблюдать за ходом всего процесса и его отдельных этапов, а также осуществлять контроль за качеством готовой продукции. Так, по цвету свечения можно быстро сортировать резиновые смеси, определять наличие или отсутствие в них достаточного количества ускорителей вулканизации, следить за естественным и искусственным старением каучука и т. д.

В текстильной промышленности люминесцентный метод анализа применяется при контроле качества печати красочных рисунков на тканях. В окрашивающие смеси вводят ярко люминесцирующие красители (флуоресцеин или бетанафтол) и просматривают ткани в ультрафиолетовых лучах непосредственно в процессе печати. Это позволяет непрерывно следить за качеством получающегося рисунка и существенно сократить брак производства. Люминесцентные методы позволяют контролировать красители, обнаруживать масляные пятна на тканях и т. д.

Люминесцентный анализ обнаружения используется в бумажной промышленности. По интенсивности и цвету свечения устанавливают степень разложения технической целлюлозы, отличают беленую и небеленую бумажные массы, молодое дерево от старого и т. д. Кроме того, можно определять влагуустойчивость и жиростойкость бумаги, наблюдая при ультрафиолетовом освещении, как бумага впитывает люминесцирующие водные растворы, минеральные масла или подкрашенные люминесцирующими красителями жиры.

Люминесцентный анализ обнаружения используется и в других областях промышленности. Так, он применяется в химической промышленности для контроля за качеством жидкого кислорода и обнаружения смазочных масел, попадающих в него из компрессоров в процессе сжижения воздуха; с его помощью контролируется допустимое содержание нефтяных продуктов в воде в паровых котлах, что необходимо для их правильной работы. Наблюдая за свечением краев изоляционных шланговых резин, по скорости и глубине проникновения масла или нефти определяют их масло- и нефтеустойчивость. Большую помощь оказывает люминесцентный анализ обнаружения и в алмазодобывающей промышленности, где, используя рентгеновское возбуждение, по характерному свечению удается довольно просто отбирать алмазы, отделяя их от сопутствующих минералов и пустой породы.

§ 117. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОБНАРУЖЕНИЯ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ И ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Люминесцентный анализ пищевых продуктов. Люминесцентный анализ обнаружения используется при сортировке пищевых продуктов, семян, корнеплодов и т. д.

По цвету люминесценции пищевых продуктов можно обнаружить начало их порчи задолго до того, как это станет видно при осмотре при обычном свете. Такая предварительная сортировка обеспечивает возможность длительного хранения продуктов и оказывается полезной при изготовлении консервов. При этом методы анализа просты и общедоступны. Они сводятся к освещению анализируемого продукта ультрафиолетовыми или коротковолновыми видимыми лучами. В южных районах страны для возбуждения свечения используют солнечные лучи. В этих случаях продукты помещают в солнечные люминескопы (см. § 105). Таким путем обнаруживают ранние стадии загнивания огурцов, бобов, капусты, картофеля, апельсинов, мандаринов, лимонов и других овощей и фруктов. Кроме того, здоровые овощи можно отличать от овощей, пораженных грибом, плесенью, черепашкой или морозом. Так, свежие мандарины обладают темно-оранжевой люминесценцией, мандарины, пораженные невидимой глазом плесенью, люминесцируют в местах поражения синим светом.

С помощью люминесцентных методов можно анализировать качество и других пищевых продуктов. Так, по цвету свечения можно установить сорт муки. Чем больше в ней содержится отрубей, тем более интенсивным становится ее свечение, которое превращается из голубого в синее. По желто-оранжевой люминесценции в муке легко обнаружить примеси спорыньи. Освещая продукты ультрафиолетовыми лучами, осуществляют также контроль за качеством молока, яиц, яичного порошка, рыбы и т. д.

Определение жизнеспособности семян. С помощью люминесцентного анализа выборочным методом можно устанавливать жизнеспособность семян различных сельскохозяйственных культур и древесных пород. Оказалось, что цвет свечения зародышей семян овса, пшеницы, ячменя, кукурузы, льна, ели, сосны, кедра и др. сильно зависит от степени их жизнеспособности. Для увеличения контрастности срезы зародышей прокрашивают различными флуорохромами. Так, зародыши семян ячменя окрашивают 1%-ным содовым раствором красителя родамина 6ЖДН. При этом жизнеспособные зародыши ячменя обнаруживают ярко-желтое, а зародыши пшеницы желтое свечение. Нежизнеспособные семена в обоих случаях имеют тусклую коричневую люминесценцию.

Другой прием основан на использовании флуорохромов-индикаторов, изменяющих свечение при изменении величины рН, которое всегда имеет место у зародышей с различной жизнеспособностью. Так, зародыши ячменя и пшеницы прокрашивают водно-спиртовым раствором диметилнафтейродина ($C = 1 \cdot 10^{-3}$ г/мл). После такой обработки жизнеспособные зародыши обнаруживают в ультрафиолетовых лучах яркое светло-желтое свечение, а нежизнеспособные — тусклое розово-оранжевое свечение. Аналогичные методы позволяют определять всхожесть семян кукурузы, льна и овса.

Большое значение приобрел также люминесцентный метод контроля клубней картофеля, которые после хранения используются как посадочный материал. В этих случаях удается установить различные заболевания картофеля, а также обнаруживать клубни, поврежденные морозом;

подмороженные места имеют слабое белесовато-голубое свечение, которое хорошо видно на фоне желтого или серо-коричневого свечения здорового клубня.

§ 118. ОБНАРУЖЕНИЕ СКРЫТЫХ ТЕЧЕНИЙ

Изучение водных потоков. Искключительно высокая чувствительность люминесцентных методов позволяет использовать их для обнаружения подземной связи между реками и водоемами. Для этой цели в один из водоемов выливают несколько десятков литров концентрированного раствора ярко люминесцирующего красителя (например, флуоресцеина) и через определенное время берут пробы воды из второго водоема. При наличии связи между ними в этих пробах обнаруживается присутствие люминесцирующего красителя. Таким путем было доказано наличие связи между системами двух крупнейших европейских рек Рейна и Дуная. Метод окрашивания воды люминесцирующими веществами используется и при изучении водяных потоков в действующих моделях гидротехнических сооружений.

Изучение воздушных потоков. Люминесцирующие вещества применяются при изучении характера воздушных потоков, распространяющихся вдоль аэродинамических труб. Так, при изучении распределения давлений в аэродинамической трубе при давлениях $\sim 50\text{--}200$ μ рт. ст. наблюдают за послесвечением газов (воздуха, аргона или гелия), предварительно возбужденных высокочастотным разрядом. При поступлении газа из разряда в аэродинамическую трубу отчетливо проявляется распределение плотностей в ударной сверхзвуковой волне.

Изучение переноса веществ в биологических объектах и в растениях. Аналогичные методы используются в биологических исследованиях и при изучении физиологии растений. В первом случае, вводя в кровь животного или человека растворы безвредных красителей (флуоресцеина), можно наблюдать за переносом веществ в организме. При ультрафиолетовом освещении сквозь кожу удается проследить за распространением флуоресцеина. При внутривенном впрыскивании раствора флуоресцеина по прошествии определенного времени, необходимого для осуществления кровообращения, отдельные органы (веки, губы, язык) приобретают зеленовато-желтый оттенок. Это позволяет установить время кровообращения у здоровых людей и у лиц с больным сердцем. При заболевании периферической сосудистой системы в местах с ослабленным кровообращением свечения не наблюдается. Это используется в диагностических целях для установления нарушения кровообращения.

Подобные же приемы применяются при изучении переноса веществ в живом растении. Для подкрашивания подбирают краситель, люминесценция которого значительно отличается от свечения тканей исследуемого растения. В качестве таких красителей обычно применяют флуоресцеин или эскулин, которые обладают интенсивным зеленым и синим свечением. Красители вводят в растение в виде водного или желатинового раствора. При ультрафиолетовом освещении удается наблюдать за скоростью и направлением их распространения.

Метод меченых песков. Большой вред народному хозяйству приносят стихийные перемещения больших масс песка на суше и под водой. Они приводят к заносам наземных сооружений, размыву и обрушиванию берегов, образованию отмелей и перекатов на судоходных трассах и т. д. Для борьбы с этими явлениями, а также при проектировании и строительстве плотин, гаваней, портов, гидроэлектростанций и т. д.

необходимо составлять долгосрочные прогнозы перемещения песчаных масс.

Большую помощь при составлении таких прогнозов оказывает метод меченых песков, предложенный В. К. Матвеевым. Он состоит в покрытии зерен естественного песка тонким слоем прозрачного материала, в котором распределено ярко люминесцирующее вещество. В песчаные массивы вносят от нескольких килограммов до нескольких тонн меченого песка. По прошествии определенного времени на различных расстояниях от места загрузки отбирают пробы грунта, которые рассматривают при освещении ультрафиолетовыми лучами. Этим способом в естественном песке удается обнаруживать меченые песчинки даже при очень высоких разбавлениях $\sim 1:10^7$. Подсчитывая число люминесцирующих зерен, удается определить относительные количества меченого песка в пробе. Это позволяет судить о направлении, ширине зоны, зоне наибольшей интенсивности, скорости и дистанции перемещения естественного песка.

Если в пробе содержится большой процент меченого песка, подсчет числа люминесцирующих песчинок становится затруднительным. В этих случаях анализ осуществляют другим способом. Песок окрашивают флуоресцеином, 2-2'-оксифенил бензоксазолом или другими люминесцирующими веществами, которые нерастворимы в воде, но образуют в щелочных водных растворах ярко люминесцирующие жидкости. После взятия пробы из грунта, для определения содержания в нем меченого песка каждую пробу промывают водой для удаления растворимых примесей и обрабатывают 1%-ным раствором едкого натрия. Грунт отфильтровывают и промывают водой, после чего сравнивают интенсивность свечения полученного фильтрата со свечением набора стандартных растворов, содержащих известные концентрации тех же люминесцирующих веществ. С помощью этого метода удается обнаруживать меченый песок в пробе при разбавлении $\sim 1:10^5$.

§ 119. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОБНАРУЖЕНИЯ В ПАЛЕОНТОЛОГИИ, АРХЕОЛОГИИ И КРИМИНАЛИСТИКЕ

Люминесцентный анализ обнаружения очень полезен при палеонтологических, археологических и криминалистических исследованиях. Большая чувствительность, простота и быстрота проведения делают его незаменимым при таких работах. Очень существенно также, что в процессе анализа исследуемый объект не подвергается изменениям и полностью сохраняется после его завершения.

Люминесцентный анализ обнаружения в палеонтологии. В палеонтологических исследованиях люминесцентный анализ применяется при изучении отпечатков древних животных и растений на осадочных породах. При дневном освещении эти отпечатки кажутся размытыми. При освещении ультрафиолетовыми лучами отпечатки начинают люминесцировать, позволяя наблюдать отдельные детали строения доисторических животных или растений.

Люминесцентный анализ обнаружения в археологии. При археологических исследованиях люминесцентные методы позволяют расшифровывать стертые, выцветшие или вытравленные места старинных рукописей и документов. Обычно для того, чтобы восстановить надписи на попорченных местах, ограничиваются освещением документа ультрафиолетовыми лучами. Однако, если надписи были сделаны чернилами, содержащими анилиновые красители (метиленовый фиолетовый, метиленовый голубой), такой метод не приводит к положительным результа-

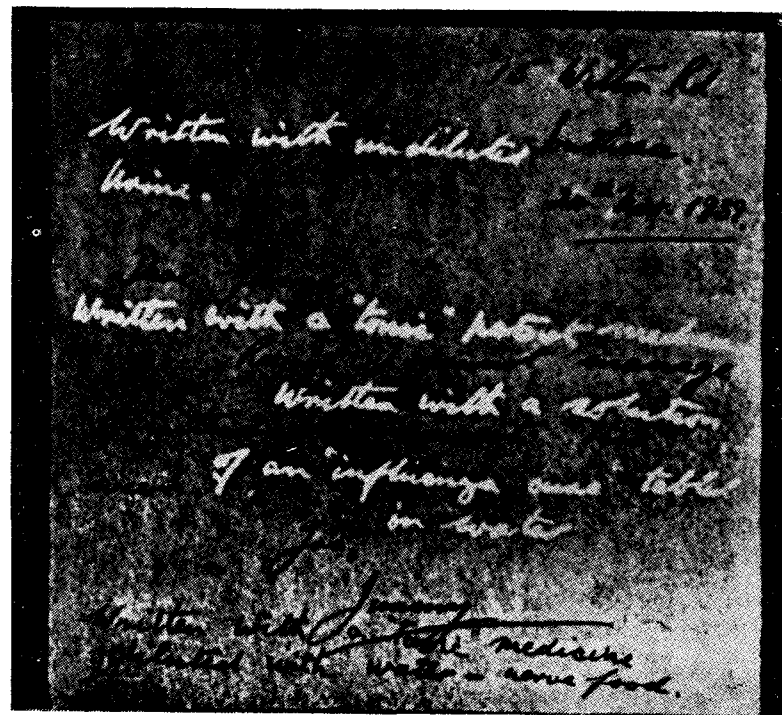
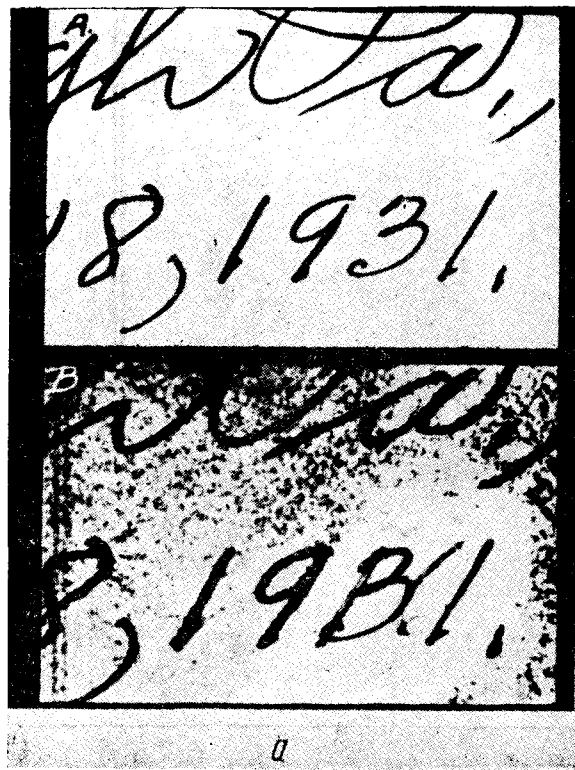


Рис. 214. а — фотография подделанного документа при видимом (вверху) и ультрафиолетовом (внизу) освещении;
 б — фотография письма, написанного невидимыми чернилами, при ультрафиолетовом освещении

там. Тогда прибегают к возбуждению и фотографированию инфракрасной люминесценции исследуемого документа, которая возникает под действием видимых лучей мощной лампы накаливания. Таким методом удастся восстановить тексты, ставшие невидимыми в обычных условиях из-за выцветания или подчисток красителя, содержащегося в чернилах. Этим же методом можно выявить выцветшие места машинописного текста. При помощи люминесценции также удается обнаружить ранние стадии зараженности бумаги плесневыми грибами. Он используется в лабораториях консервации и реставрации документов.

Люминесцентный анализ обнаружения в криминалистике. Особенно большое значение методы люминесцентного анализа получили в криминалистике, судебной химии и судебной медицине. Они широко используются для целей судебной экспертизы, позволяя быстро и безошибочно обнаруживать разнообразные подделки, подчистки, фальсификации и другие скрытые следы преступления. Эти методы основаны на наблюдении свечения различных предметов и веществ при их освещении ультрафиолетовыми лучами. Как правило, каждому из веществ присуще свое характерное свечение. Так, почти никогда нельзя найти два сорта бумаги, которые обладали бы совершенно тождественной люминесценцией. Это позволяет устанавливать подлинность ценных бумаг, документов, денежных банкнот, облигаций займов и т. д. Малейшие подчистки и исправления становятся ясно видимыми невооруженным глазом. Особенно достоверные данные получаются в тех случаях, когда проверяемые документы содержат водные знаки. Рис. 214, а иллюстрирует сказанное. Подчистка цифры, указывающей год, четко видна на этой фотографии.

Подобным же образом могут быть обнаружены и другие виды подделок. Известно, что поверхность мрамора, кости, стекла и других материалов, подвергавшаяся длительное время воздействию воздуха и дневного света, приобретает характерную люминесценцию, которая очень мало походит на свечение недавно изготовленных предметов. Это позволяет отличать подлинные произведения искусства и другие ценные предметы от подделок более позднего изготовления. Тем же методом можно обнаружить следы реставрации на старинных картинах, которые невидимы при дневном освещении, но легко обнаруживаются в ультрафиолетовых лучах. Этим же способом проверяют подлинность подписи художника, а также изучают историю картины, наблюдая свечение красок, нанесенных уже после ее создания.

С помощью люминесцентного анализа выявляют тексты писем, написанные невидимыми в обычных условиях чернилами. На рис. 214, б приведена фотография такого письма, текст которого четко выделяется при ультрафиолетовом освещении (белые буквы на темном фоне). Известны также методы восстановления рукописей, залитых чернилами. Для этого текст покрывают специальным люминесцирующим составом и освещают его ультрафиолетовыми лучами, — тогда на ярко люминесцирующем фоне становятся видны темные буквы залитого текста.

Люминесцентные методы позволяют обнаруживать разнообразные пятна на материи, одежде и других предметах. Таким путем удастся выявлять пятна крови, слюны, пота, мочи, жира и т. д. Наличие жира на руках человека позволяет получать отчетливые люминесцирующие отпечатки его пальцев. С помощью люминесцентного анализа обнаружения можно также выявлять следы оружейной смазки вокруг входного пулевого отверстия, сравнивать различные текстильные волокна, а также осуществлять многие другие необходимые в криминалистической практике анализы.

ЛИТЕРАТУРА

Литература по общим вопросам

- Левшин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
- Левшин В. Л. Свечение активированных кристаллов. УФН, 43, 426, 1951.
- Степанов Б. И. Люминесценция сложных молекул. Изд-во АН БССР, 1955.
- Прингсгейм П. Флуоресценция и фосфоресценция. ИЛ, М., 1951.
- Прингсгейм П., Фогель М. Люминесценция жидких и твердых тел. ИЛ, М., 1948.
- Вавилов С. И. Собр. соч. Изд-во АН СССР, т. 1, 1954; т. 2, 1952.
- Люминесцентный анализ. Под ред. М. А. Константиновой-Шлезингер. Физматгиз, М., 1961.
- Теренин А. Н. Фотохимия красителей. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947.
- Шишловский А. А. Прикладная физическая оптика, гл. 4—8, 10—11. Физматгиз, М., 1961.
- Феофилов П. П. Поляризованная люминесценция атомов молекул и кристаллов. ГИФМЛ, М., 1959.
- Физические методы органической химии, т. 4, гл. 24—25. Сб. ст. ИЛ, М., 1955.
- Комовский Г. Ф., Ложникова О. Н. Люминесцентный анализ при изучении руд и минералов. Гостехиздат, М., 1954.
- Пшибрам К. Окраска и люминесценция минералов. ИЛ, М., 1959.
- Редкоземельные элементы. Сб. докл. совещ. по редкоземельным элементам. Изд-во АН СССР, М., 1958.
- Методы определения примесей в чистых металлах. Сб. ст. Тр. Комис. по аналит. химии, т. 12. Изд-во АН СССР, М., 1960.
- Фроловская В. Н. Люминесцентно-битуминологический метод в нефтяной геологии. Изд-во МГУ, 1957.
- Биркс Д. Сцинтилляционные счетчики. ИЛ, М., 1955.
- Бергольд В. М. Люминесцентная микроскопия. Медгиз, М., 1953.
- Карякин А. В. Люминесцентная дефектоскопия. Оборонгиз, 1959.
- Эрастов Д. П. Основные методы фотографического выявления угасших текстов. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1958.

Литература по отдельным вопросам

- Константинова-Шлезингер М. А. Реферативный сборник по люминесцентному анализу. Изд-во АН СССР, вып. 1, 1951; вып. 2, 1954.
- Люминесцентный анализ. Сб. материалов 4-го совещания по люминесценции. Изд-во АН БССР, 1956.
- Методы люминесцентного анализа. Сб. материалов 8-го совещания по люминесценции. Изд-во АН БССР, 1960.
- Шпольский Э. В. Спектральный анализ органических соединений. УФН, 68, 51, 1959.
- Шпольский Э. В. Линейные спектры флуоресценции органических соединений и их применение. УФН, 76, 215, 1960.
- Лушчик Ч. Б. Исследование центров захвата в щелочно-галогидных кристаллофосфорах. Тр. Ин-та физики и астрономии, № 3. Тарту, 1955.
- Даниельс Д., Бойд Ч., Саундерс Д. Термолюминесценция как средство научного исследования. УФН, 51, 271, 1953.
- Королев Ф. А. Интерференционные светофильтры высокой монохроматичности и их применение в технике. «Вестн. МГУ», сер. физ.-мат. наук, № 3, 97, 1958.
- Толстой Н. А., Феофилов П. П. Новая методика исследования процессов разгорания и затухания люминесценции. «Изв. АН СССР», сер. физ., 13, 211, 1949.
- Толстой Н. А., Ткачук А. М., Ткачук Н. Н. Ультратерауметр. «Изв. АН СССР», сер. физ., 21, 545, 1957.
- Бонч-Бруевич А. М. Развитие флуорометрических методов исследования длительности возбужденного состояния молекул. УФН, 58, 85, 1956.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

А. Частоты опорных линий (реперов) железного спектра

Длина волны λ (в воздухе), Å	Частота (в вакууме), ν см ⁻¹	Разность частот δ_{ik}	$\Delta\nu_i$, см ⁻¹	
			возбуждающая линия	
			4358Å	4047Å
4073,775	24540,4	80,1	—	165,0
4087,103	24460,3	—	—	245,1
4095,976	24407,3	53,0	—	245,1
4107,492	24338,9	68,4	—	366,5
4120,211	24263,8	75,1	—	441,6
4127,612	24220,3	43,5	—	485,1
4137,004	24165,3	55,0	—	540,1
4153,910	24066,9	98,4	—	638,5
4175,640	23941,7	125,2	—	763,7
4184,895	23888,8	52,9	—	816,6
4202,031	23791,3	97,5	—	914,1
4219,364	23693,6	97,7	—	1011,8
4233,612	23613,9	79,7	—	1091,5
4247,433	23537,0	76,9	—	1168,4
4260,479	23465,0	72,0	—	1240,4
4267,880	23424,5	40,5	—	1280,9
4282,406	23344,8	79,7	—	1360,6
4299,241	23253,4	91,4	—	1452,0
4315,087	23168,0	85,4	—	1537,4
4337,049	23050,7	117,3	—	1654,7
4358,505	22937,2	113,5	0,8	1768,2
4369,774	22878,1	59,1	59,9	1827,3
4388,411	22780,9	97,2	157,1	1924,5
4404,752	22696,4	84,5	241,6	2009,0
4427,312	22580,7	115,7	357,3	2124,7
4447,722	22477,1	103,6	460,9	2228,3
4466,554	22382,4	94,7	555,6	2323,0
4494,568	22242,9	139,5	695,1	2462,5
4525,146	22092,6	150,3	845,4	2612,8
4547,851	21982,3	110,3	955,7	2763,1
4556,125	21942,3	40,0	995,7	2723,1
4568,777	21881,6	60,7	1056,4	2823,8
4581,522	21820,7	60,9	1117,3	2884,7
4602,944	21719,1	101,6	1218,9	2986,3
4619,298	21642,3	76,8	1295,7	3063,1
4632,918	21578,6	63,7	1359,4	3126,8
4647,437	21511,2	67,4	1426,8	3194,2
4667,459	21419,0	92,2	1519,0	3286,4
4691,414	21309,6	109,4	1628,4	3395,8
4407,281	21237,8	71,8	1700,2	3467,6
4727,407	21147,3	90,5	1790,7	3558,1
4736,780	21105,5	41,8	1832,5	3599,9
4757,582	21013,2	92,3	1924,8	3692,2
4786,810	20884,9	128,3	2053,1	3820,5
4859,748	20571,5	313,4	2366,5	4133,9
4878,218	20493,6	77,9	2444,4	4211,8
4903,317	20388,7	104,9	2549,3	4316,7
4920,505	20317,6	71,3	2620,5	4387,9
4946,400	20211,1	106,4	2726,9	4494,3
4966,096	20130,9	80,2	2807,1	4574,5
4978,606	20080,4	50,5	2857,6	4625,0
4994,133	20017,9	62,5	2920,1	4687,5
5012,071	19946,3	71,6	2991,7	4759,1
5027,136	19886,5	59,8	3051,5	4818,9
5049,825	19797,2	89,3	3140,8	4908,2
5067,786	19723,1	74,1	3214,9	4982,3

Таблица 2

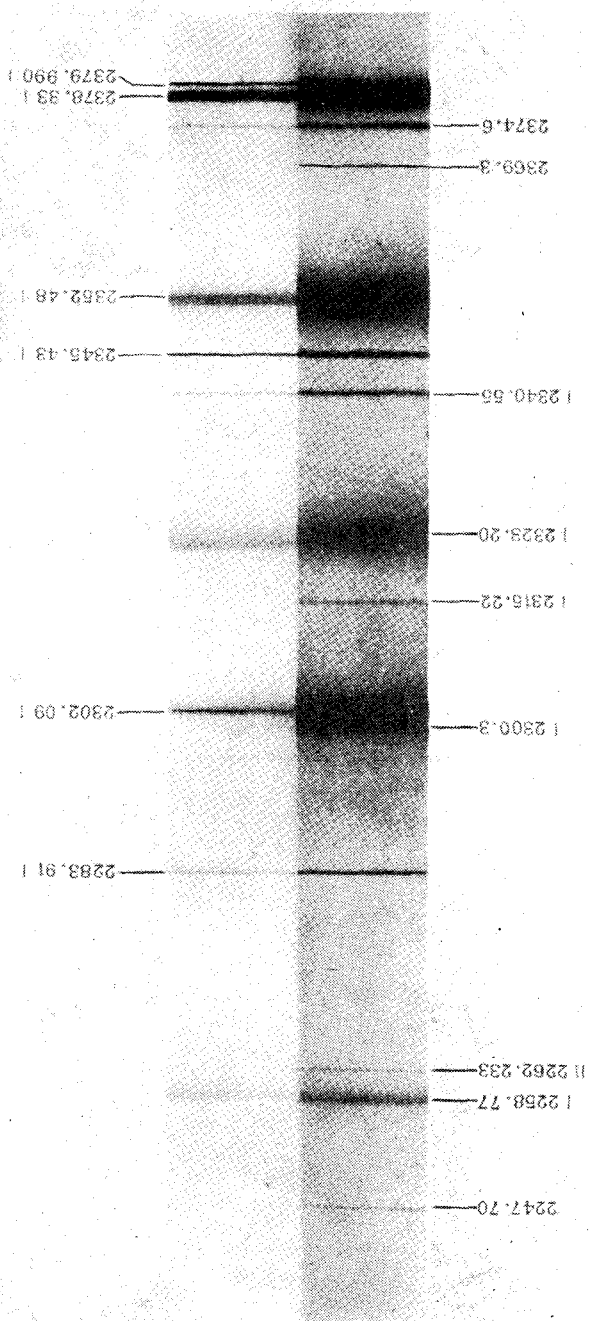
Б. Длины волн и частоты некоторых линий ртутного спектра

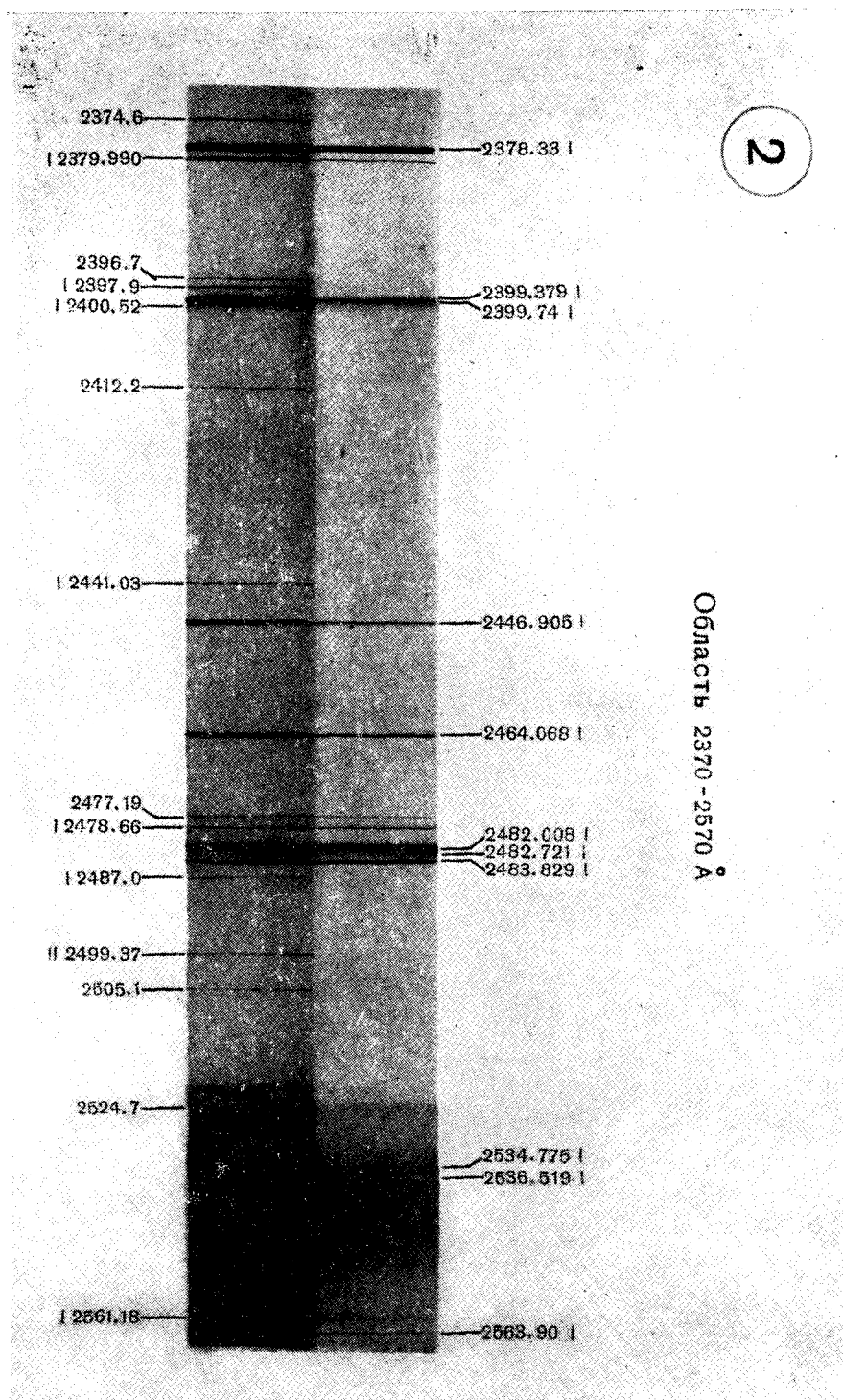
Длина волны λ (в воздухе), \AA	Частота ν , см^{-1}	Разность частот (от 4358\AA), $\Delta\nu$, см^{-1}	Интенсивность I	Обозначение	Цвет
3650,146	27388,4	—	500	q^*	ультрафиолетовая область спектра
3654,833	27353,2	—	200	p^*	
3663,276	27290,2	—	400	o^*	
3704,18	26988,9	—	20		
3801,658	26296,9	—	2		
3906,410	25591,7	—	15	m	фиолетовый
3983,977	25093,4	—	(400)	l	
4046,561	24705,4	—	300	k^*	
4077,811	24516,1	—	150	i^*	
4108,066	24335,5	—	5	h	синий
4339,235	23039,1	—	20	g^*	
4343,634	23015,7	—	5		
4347,496	22995,3	—	50	f^*	
4358,35	22938,0	0	500	e^*	зелено-голубой
4916,036	20335,9	2602,1	50	d^*	
4951,9	20188,7	2749,3	(2)		
4960,32	20154,4	2783,6	(5)		зеленый
4961,89	20148,0	2790,0			
5460,740	18307,5	4630,5	2000	c^*	
5769,59	17327,46	5610,5	1000	b^*	
5790,654	17264,4	5673,6	500	a^*	

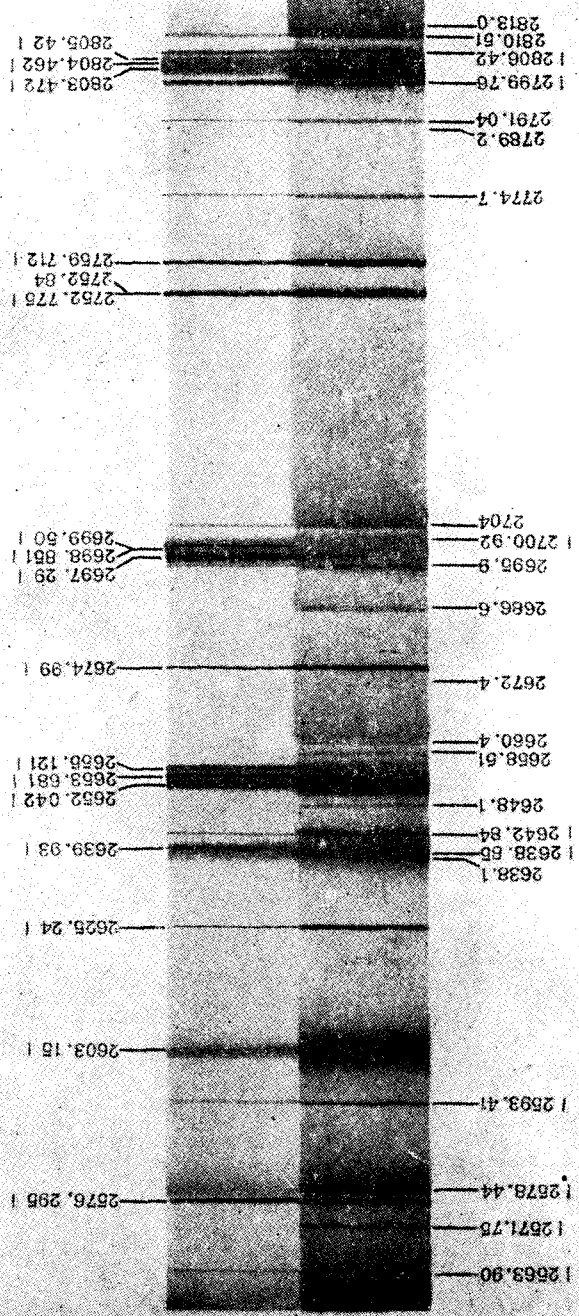
Примечание. Значения интенсивностей линий являются ориентировочными. Звездочками помечены те линии, которые благодаря своей высокой интенсивности имеют значение возбуждающих. На спектрах рассеяния при длительных экспозициях с лампами ПРК обнаруживаются одна более сильная резкая линия $22\,795\text{ см}^{-1}$ и одна более слабая диффузная линия $22\,774\text{ см}^{-1}$. Эти две линии отстоят от возбуждающей 4358\AA на 143 и 164 см^{-1} и создают видимость наличия линий комбинационного рассеяния.

СПЕКТРОГРАМ

Область 2240 - 2380 Å



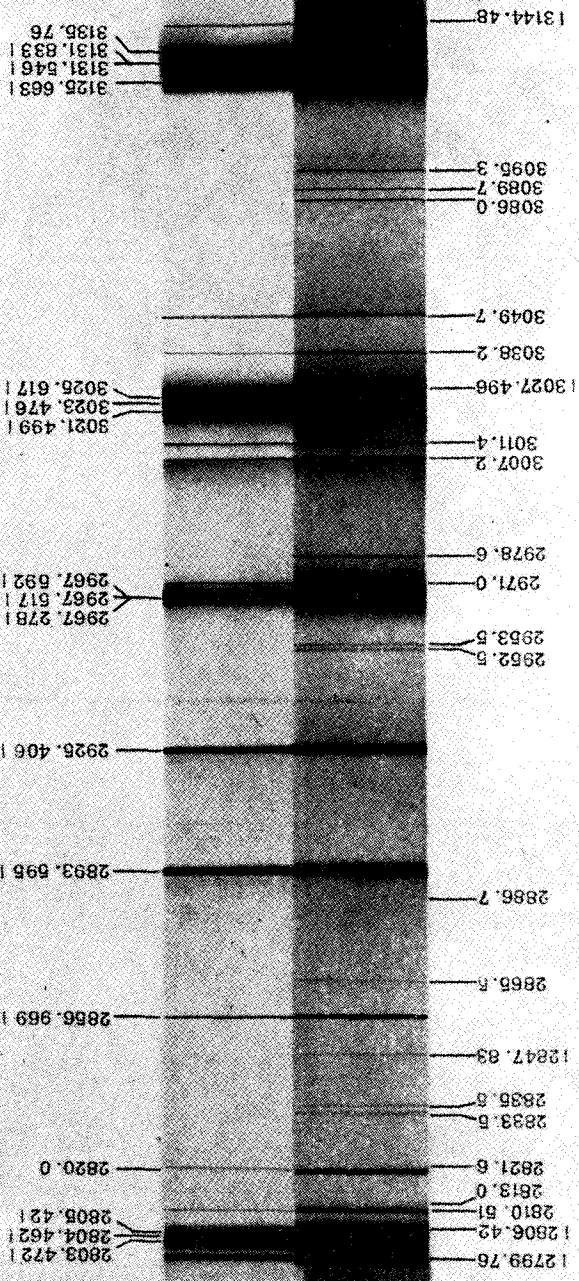




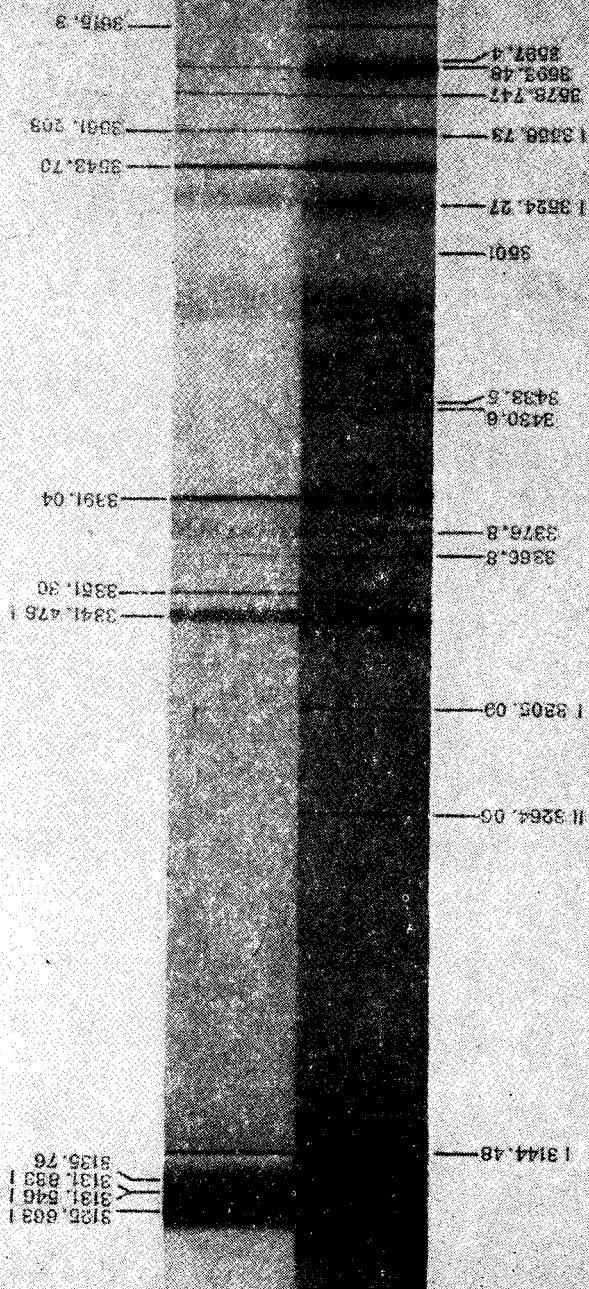
Область 2593 - 2813

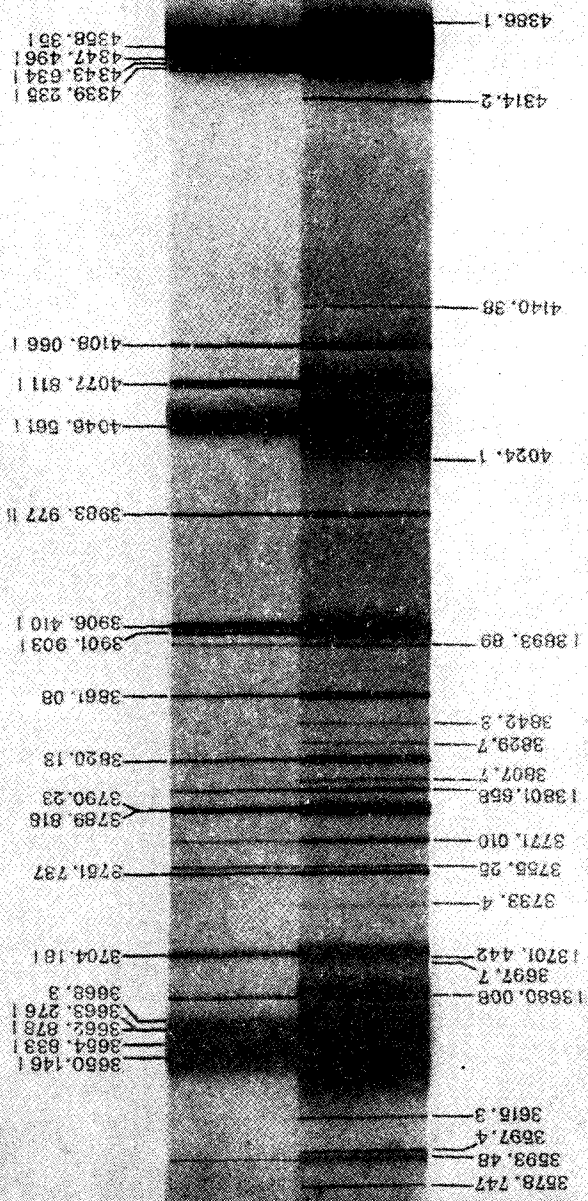
Область 2799-3150 Å

4.



Область 3120 - 3690 Å

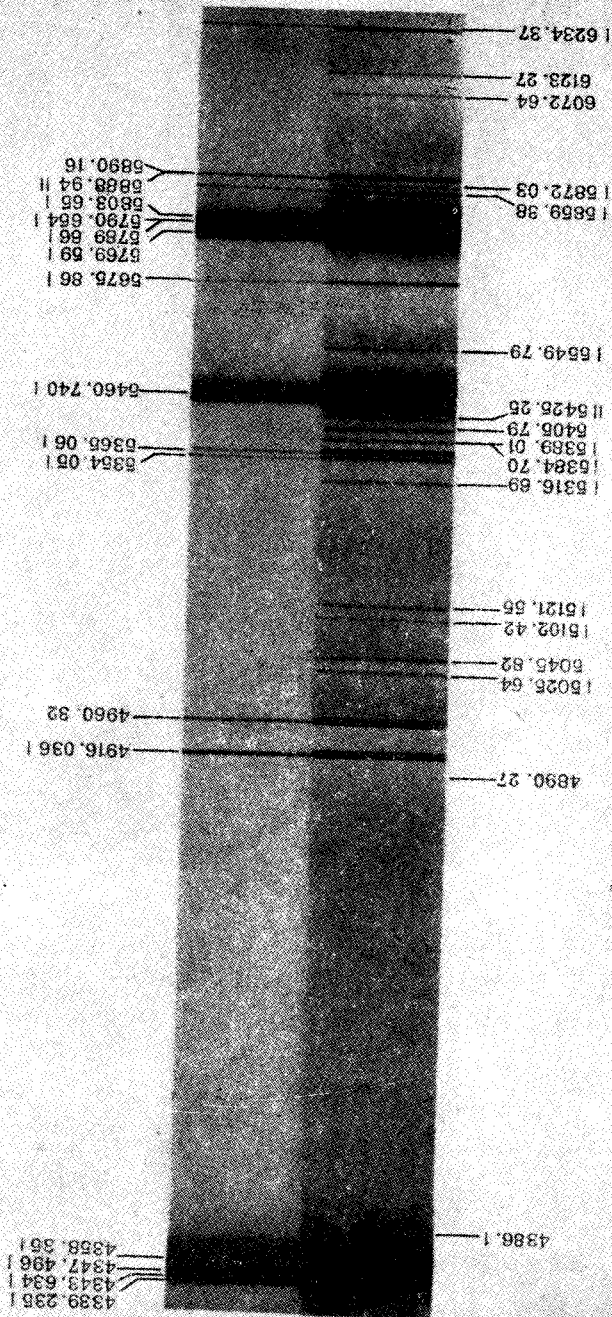




Область 3570 - 4000 A

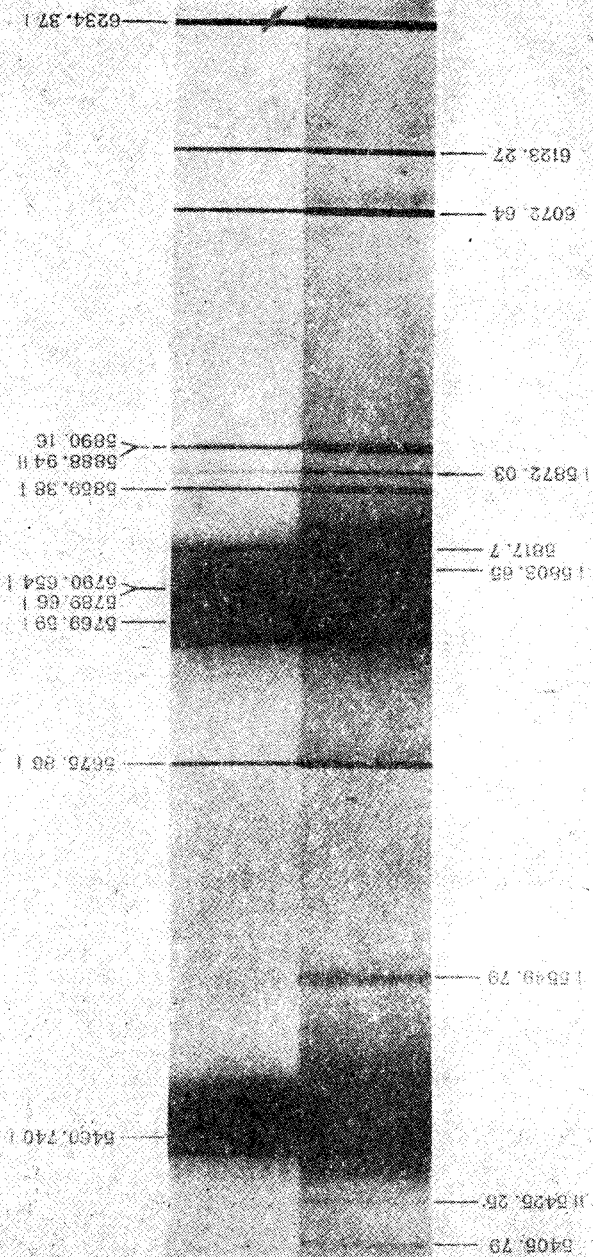
9

Область 4335 - 6235 Å



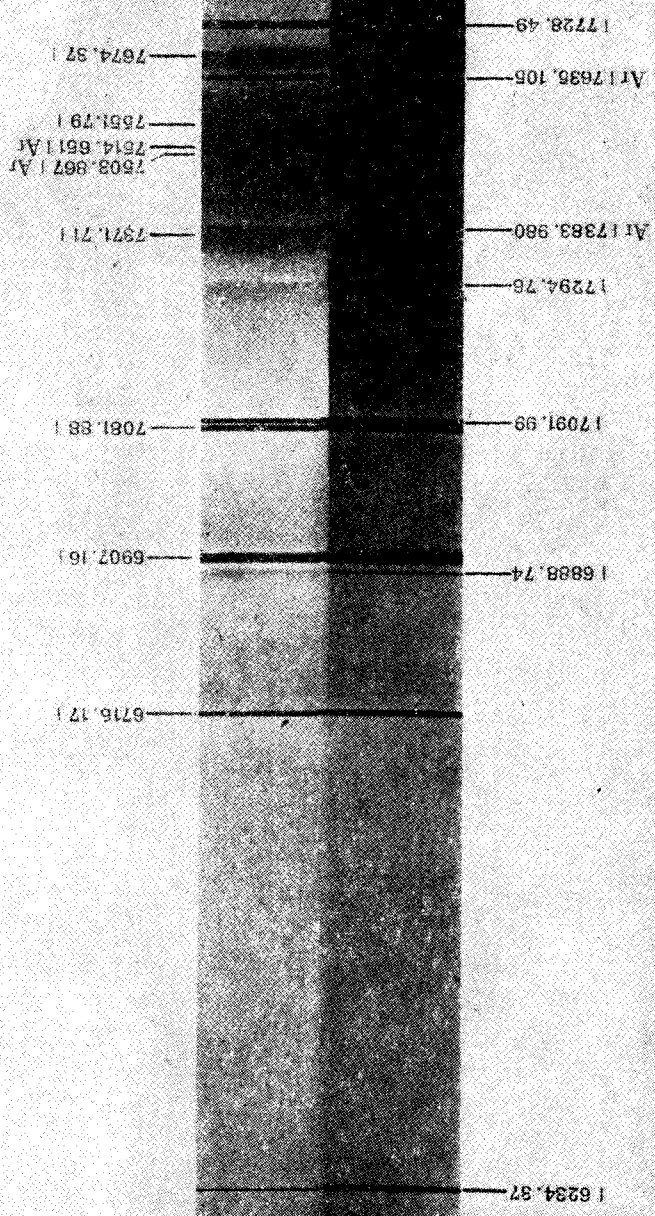
7

Область 5405 - 6240 Å

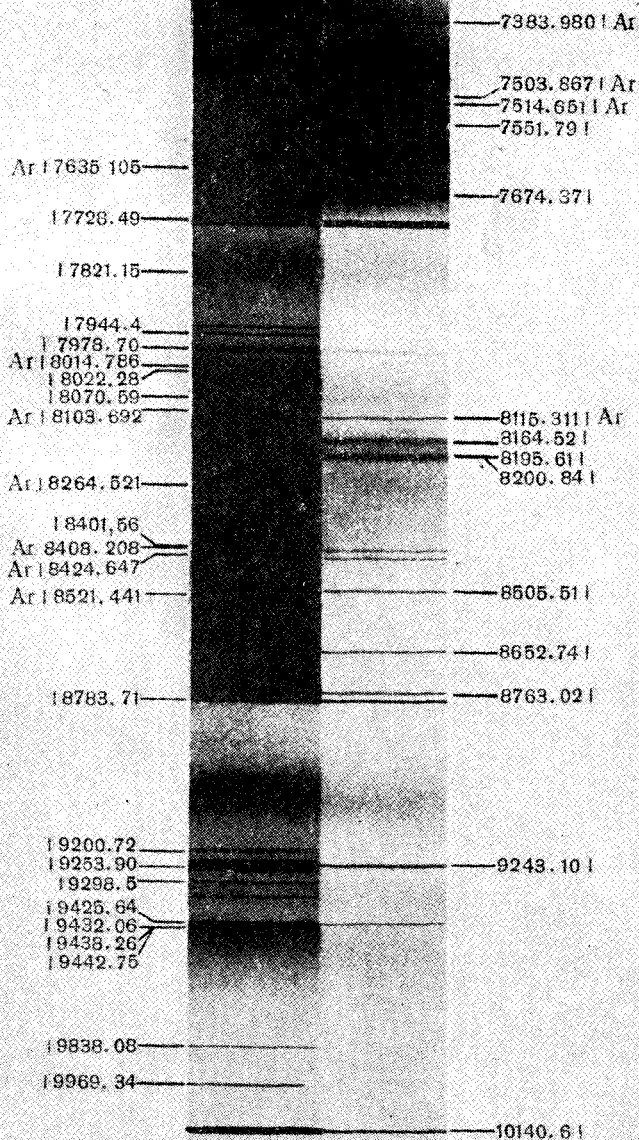


Область 6230-7800 Å

6

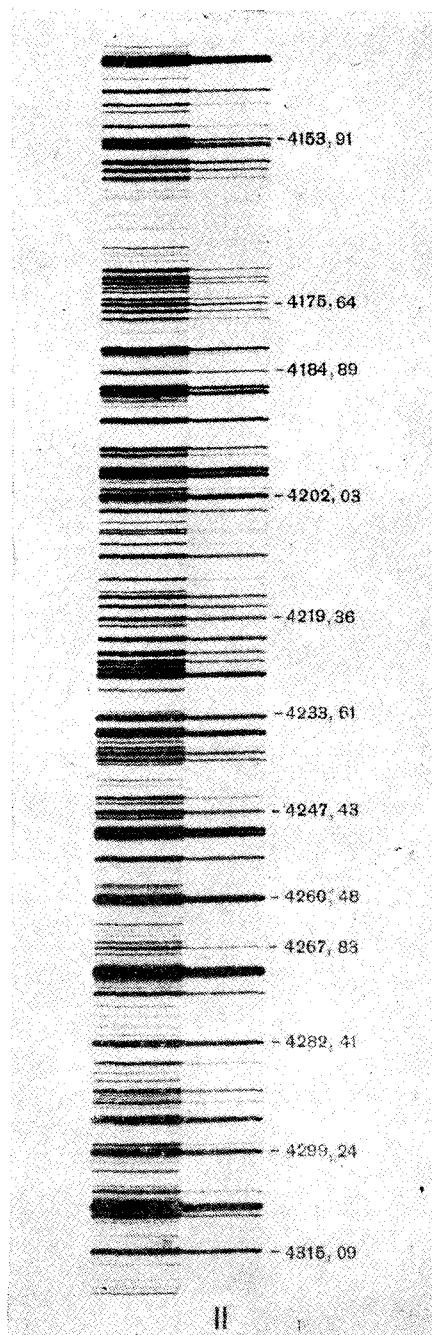
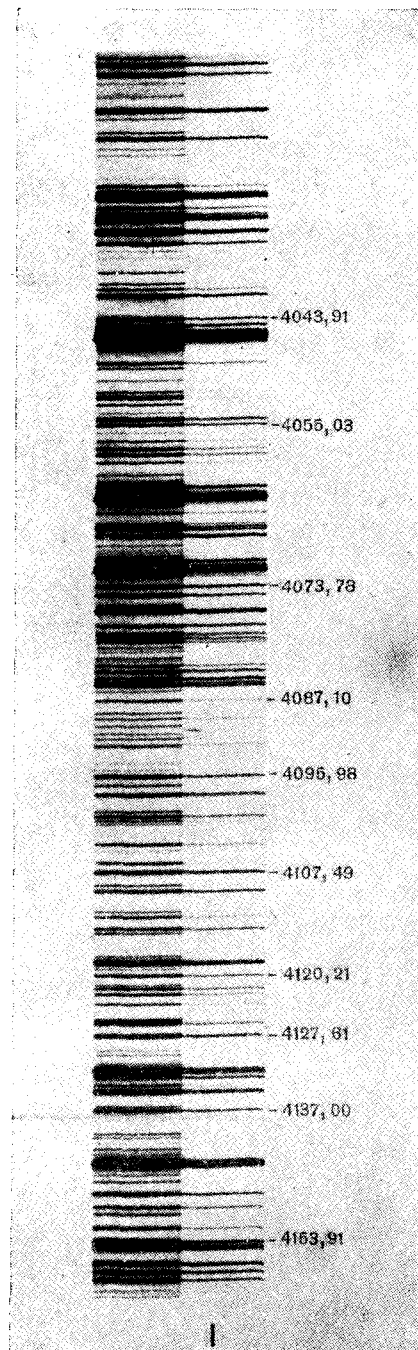


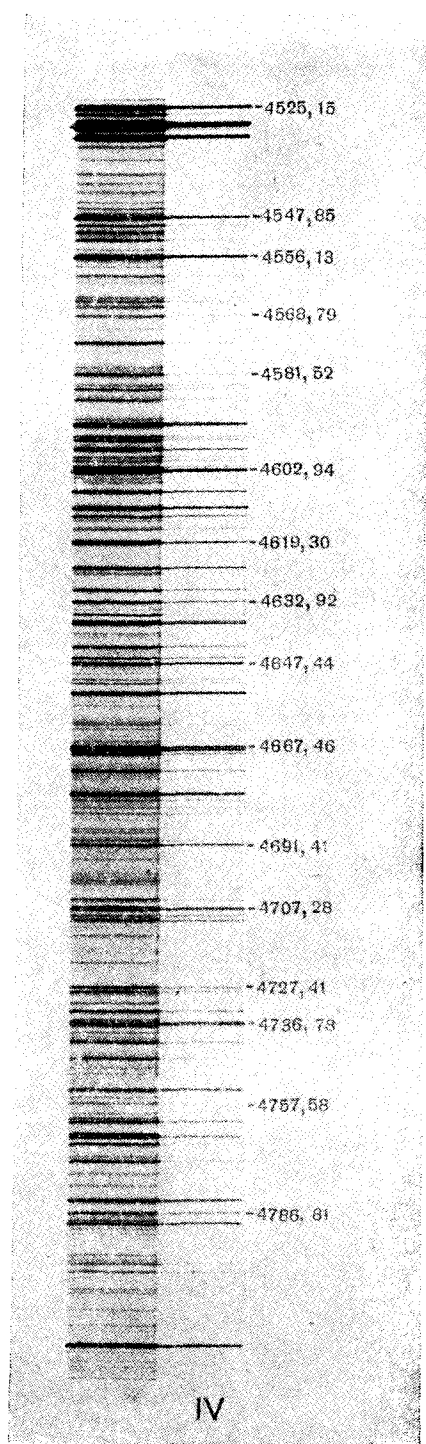
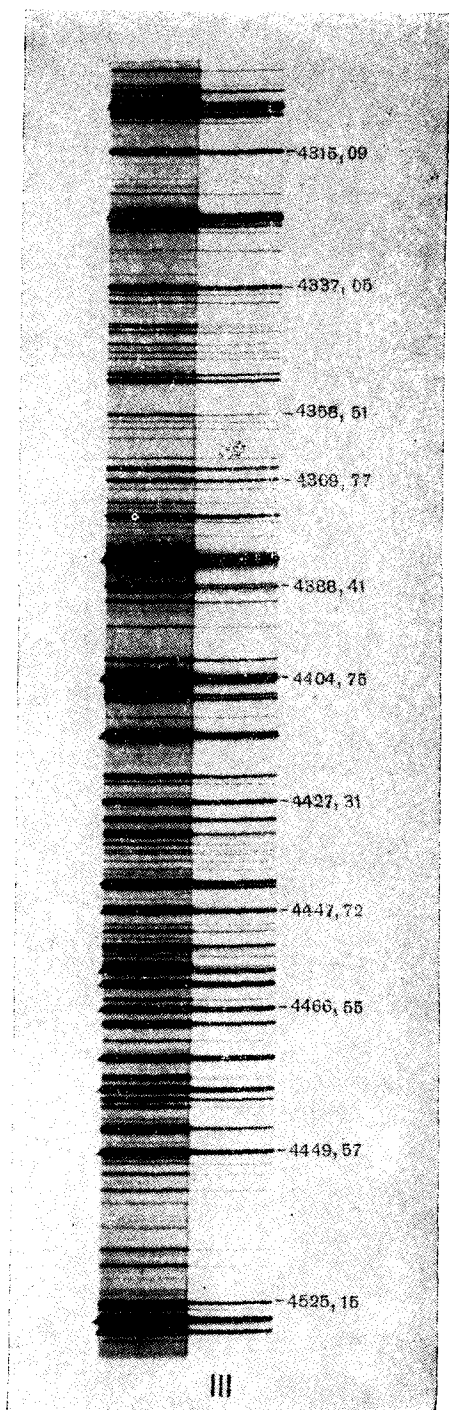
10

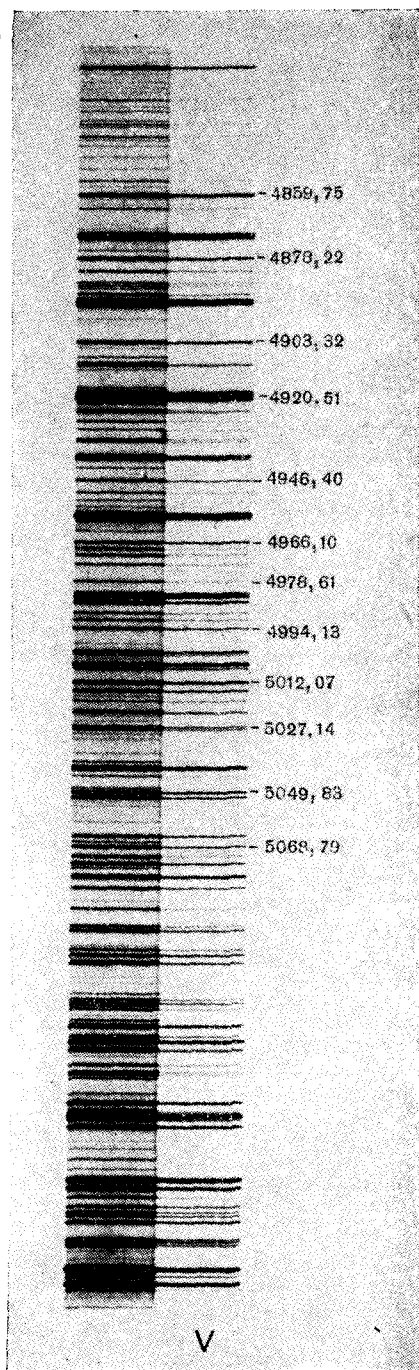


Область 7370 - 10141 Å

СПЕКТР ЖЕЛЕЗА







СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
§ 1. Задачи и цели курса	5
§ 2. Понятие «спектральный анализ», классификация его типов	6
§ 3. Элементный и изотопный спектральный анализ	8
§ 4. Молекулярный спектральный анализ	11
§ 5. Анализ структурных элементов сложных молекулярных соединений	16

Раздел I

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

<i>Глава 1</i> ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ АТОМОВ И ОСНОВЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА	
§ 6. Эмиссионные спектры атомов	21
§ 7. Основы эмиссионного спектрального анализа	28
<i>Глава 2</i> АППАРАТУРА И ИСТОЧНИКИ СВЕТА ДЛЯ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА	
§ 8. Спектральные приборы для эмиссионного спектрального анализа, их основные характеристики	31
§ 9. Источники возбуждения спектров при эмиссионном спектральном анализе	47
§ 10. Вспомогательные приборы и принадлежности	59
<i>Глава 3</i> КАЧЕСТВЕННЫЙ И ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ	
§ 11. Качественный анализ	65
§ 12. Полуколичественные методы спектрального анализа	70
<i>Глава 4</i> ЭМИССИОННЫЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ	
§ 13. Физические основы эмиссионного количественного спектрального анализа. Концентрационная чувствительность	73
§ 14. Визуальные методы эмиссионного количественного спектрального анализа	77
§ 15. Измерение относительных интенсивностей методом фотографического фотометрирования	82
§ 16. Фотографические методы эмиссионного количественного спектрального анализа	89
§ 17. Фотоэлектрические методы эмиссионного количественного спектрального анализа	95
§ 18. Особые случаи построения аналитических кривых	106
§ 19. Спектральный анализ редкоземельных и актинидных элементов	110
§ 20. Точность количественного спектрального анализа	113

Раздел II

ИЗОТОПНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

<i>Глава 5</i> ИЗОТОПИЧЕСКАЯ И СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА В АТОМНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРАХ	
§ 21. Структура спектральных линий	117
§ 22. Изотопический эффект в атомных спектрах	120
§ 23. Сверхтонкая структура в атомных спектрах	125
§ 24. Изотопический эффект в молекулярных спектрах	130

Глава 6 ОСНОВЫ ИЗОТОПНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

§ 25. Принципы изотопного спектрального анализа по атомным спектрам	133
§ 26. Зависимость отношения интенсивностей двух изотопических линий от относительной концентрации изотопов	134
§ 27. Принципы изотопного спектрального анализа по молекулярным спектрам	140

Глава 7 ИСТОЧНИКИ СВЕТА И СПЕКТРАЛЬНАЯ АППАРАТУРА

§ 28. Источники света	142
§ 29. Спектральные приборы	146

Глава 8 МЕТОДЫ ИЗОТОПНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

§ 30. Применение изотопного спектрального анализа	152
§ 31. Методы количественного анализа	153
§ 32. Изотопный спектральный анализ газообразных смесей водорода и дейтерия	155
§ 33. Изотопный спектральный анализ тяжелой воды	159
§ 34. Изотопный спектральный анализ лития	161
§ 35. Изотопный спектральный анализ обогащенного урана	165
§ 36. Точность методов изотопного спектрального анализа	168

Раздел III

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АНАЛИЗ ПО КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ СПЕКТРАМ

I. Молекулярный анализ по инфракрасным спектрам поглощения	172
--	-----

Глава 9 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРИРОДЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

§ 37. Характер молекулярных спектров	172
§ 38. Нормальные колебания молекулы и их свойства	174
§ 39. Характеристичность частот в колебательном спектре молекул	184
§ 40. Характеристичность интенсивности в колебательном спектре молекул	189

Глава 10 ОСНОВЫ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

§ 41. Законы поглощения света. Способы представления спектрофотометрических величин	191
§ 42. Физико-химические и инструментальные причины отклонений от закона Бугера — Ламберта — Бера	196

Глава 11 ТЕХНИКА ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

§ 43. Источники излучения	201
§ 44. Монохроматоры	203
§ 45. Приемники инфракрасного излучения	205
§ 46. Методы усиления и регистрации сигналов в инфракрасной области спектра	210
§ 47. Об измерении спектрального состава излучения в инфракрасной области спектра	216
§ 48. Современные модели инфракрасных спектрометров	224
§ 49. Градуировка призменных инфракрасных спектрометров	231
§ 50. Техника приготовления образцов для анализа	235

Глава 12 КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗЫ ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ

§ 51. Инфракрасные спектры нормальных и разветвленных парафинов	246
§ 52. Инфракрасные спектры олефинов	251
§ 53. Ацетилен и его производные	254
§ 54. Ароматические соединения	254
§ 55. Карбонильные соединения	256
§ 56. Амиды и аминокислоты	258
§ 57. Использование инфракрасной спектроскопии при исследовании строения высокомолекулярных веществ	261
§ 58. Системы документации инфракрасных спектров	265
§ 59. Техника проведения качественных анализов	266
§ 60. Количественный анализ по инфракрасным спектрам поглощения	271
II. Молекулярный анализ по спектрам комбинационного рассеяния света	285

Глава 13 ТЕХНИКА СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

§ 61. Спектральная аппаратура	285
§ 62. Источники возбуждения комбинационного рассеяния	290
§ 63. Осветительные системы	292
§ 64. Сосуды для жидких образцов	294
§ 65. Условия освещения щели спектрографа	295
§ 66. Общие сведения об измерении основных параметров линий комбинационного рассеяния	298
§ 67. Измерение частот линий комбинационного рассеяния	300
§ 68. Измерение интенсивности линий комбинационного рассеяния в их максимуме	302
§ 69. Измерение контура линий комбинационного рассеяния	305
§ 70. Нахождение истинного контура линии комбинационного рассеяния по наблюдаемому при непосредственных методах измерения	308
§ 71. Определение интегральных интенсивностей линий комбинационного рассеяния	313
§ 72. Измерение степени деполяризации линий комбинационного рассеяния	315

Глава 14 МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПО СПЕКТРАМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

§ 73. Подготовка пробы к оптическому исследованию	320
§ 74. Задачи качественного анализа	321
§ 75. Применение качественного анализа для решения структурных задач	322
§ 76. Определение индивидуального состава смеси	325
§ 77. Основы количественного молекулярного анализа по методу комбинационного рассеяния света	328
§ 78. Количественный анализ фотографическим методом с помощью табличных значений интенсивностей	330
§ 79. Приближенные методы анализа	340
§ 80. Применение фотоэлектрического метода для молекулярного анализа	341
§ 81. Применение комбинационного рассеяния света к исследованию газовой фазы	343

Раздел IV

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АНАЛИЗ ПО ЭЛЕКТРОННЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Глава 15 ОБЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

§ 82. Понятие о квантовомеханическом описании электронных спектров	350
§ 83. Простые хромофоры	354
§ 84. Сопряженные хромофоры	359
§ 85. Описание электронных спектров с помощью «металлической» модели	363
§ 86. Электронные спектры циклических соединений	367

Глава 16 ПРИБОРЫ ДЛЯ АНАЛИЗА ПО ЭЛЕКТРОННЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ

§ 87. Общая характеристика приборов для анализа по электронным спектрам	370
§ 88. Приемники излучения	375
§ 89. Методы измерения пропускания вещества	379
§ 90. Фотометры и спектрофотометры	383

Глава 17 КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗЫ ПО ЭЛЕКТРОННЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

§ 91. Качественный анализ по электронным спектрам поглощения	391
§ 92. Количественный анализ по электронным спектрам поглощения	394
§ 93. Использование электронных спектров для установления строения молекул	398
§ 94. Измерение скоростей химических реакций	401
§ 95. Определение состава комплексов в растворах	403

Раздел V

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Глава 18 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

§ 96. Основные явления люминесценции, используемые в люминесцентном анализе	406
---	-----

§ 97. Основные закономерности свечения, используемые в люминесцентном анализе	412
§ 98. Виды люминесцентного анализа и характеристика его особенностей	415
Глава 19 АППАРАТУРА, ПРИМЕНЯЕМАЯ ПРИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ	
§ 99. Источники возбуждения люминесценции	417
§ 100. Светофильтры и монохроматоры	420
§ 101. Фотометры	422
§ 102. Спектрографы и спектрофотометры	425
§ 103. Поляриметры и полярископы	428
§ 104. Фосфороскопы и флуорометры	432
§ 105. Специальная аппаратура, применяемая при качественном люминесцентном анализе	435
§ 106. Люминесцентные микроскопы	436
Глава 20 ХИМИЧЕСКИЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ	
§ 107. Возбуждение и регистрация свечения при качественном и количественном химическом люминесцентном анализе	440
§ 108. Качественный люминесцентный анализ	445
§ 109. Количественный люминесцентный анализ	448
§ 110. Поляризационные методы люминесцентного анализа	452
§ 111. Люминесцентный анализ неорганических соединений	456
§ 112. Люминесцентный анализ органических соединений	461
§ 113. Люминесцентный анализ минералов и руд	469
Глава 21 ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОБНАРУЖЕНИЯ	
§ 114. Обнаружение невидимых радиаций	472
§ 115. Люминесцентный анализ обнаружения в биологии и медицине	476
§ 116. Люминесцентный анализ обнаружения в промышленности	478
§ 117. Люминесцентный анализ обнаружения в сельском хозяйстве и пищевой промышленности	482
§ 118. Обнаружение скрытых течений	483
§ 119. Люминесцентный анализ обнаружения в палеонтологии, археологии и криминалистике	484
Приложения	489

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
161	18 сверху	D_α	H_α
173	16 сверху	пары некоторых высокосимметричных	пары некоторых многоатомных вы- сокосимметричных
179	3 сверху	E'_z	E'_x
180	формула (9.19)	$(\Delta d_{xy})^{0v}$	$(\Delta \alpha_{xy})^{0v}$
255	1 сверху	760—140 $см^{-1}$	760—740 $см^{-1}$
258	5—4 снизу	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ $\alpha \quad \beta \quad \gamma$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ $\gamma \quad \beta \quad \alpha$
268	2 снизу	частотных	частных
271	5 сверху	1,2 и 1,3.	1,2 и 3,4.
281	формула (12.2)	$\Delta v_{1/2} / 2Cd$	$\Delta v_{1/2} / 2Cd$
309	Табл. 17 графа 2 сверху столбец 3 слева	,9	0,9
314	6 снизу	I_∞	$I_{\infty\Pi}$
325	Табл. 22 графа 3 столбец 1 слева	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{H} \end{array}$
353	26 сверху	$\pi_z^* 2p \quad \sigma = \text{орбита}$	$\pi_z^* 2p; \quad \sigma = \text{орбита}$
	8 снизу	μ_1	μ_q
354	формула (15.6)	$dd \tau d \tau_1 d \tau_2$	$d \tau$
365	Подпись под рис. 161	$[\text{H}_3\text{CNC}_7\text{H}_8(\text{CH}=\text{CH})_n\text{C}_7\text{H}_8\text{NCH}_3]^+$	$[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NC}_{10}\text{H}_8(\text{CH}=\text{CH})_n\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$
381	10 снизу	(рис. 174)	(рис. 176)
487	26 сверху	Фроловская	Флоровская
491	Табл. 1 столбец 1 справа строка 3 сверху	245,1	298,1
	27 снизу	2763,1	2723,1
	26 снизу	2723,1	2763,1

**Александр Афанасьевич Бабушкин, Павел Алексеевич Бажулин,
Федор Андреевич Королев, Леонид Вадимович Левшин, Владимир
Константинович Прокофьев, Аркадий Романович Стриганов**

МЕТОДЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Редактор *Г. С. Гольденберг*
Технический редактор *Г. И. Георгиева*

Л-42637 Сдано в набор 5/VI 1962 г.

Подписано к печати 13/XII 1962 г.

Формат $70 \times 108^{1/16}$ Физич. печ. л. 32,0

Привед. п. л. 44,8 Уч.-изд. л. 36,22 Изд. № 73

Заказ 127 Тираж 14 000 Цена 1 р. 42 к.

Издательство Московского университета
Москва, Ленгоры, Административный корпус
Типография Изд-ва МГУ. Москва, Ленгоры